ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Réalisation d'un astrolabe à prisme impersonnel. Étude et résultats.* Note de MM. **André Danjon**, **Jean Texereau** et **Bernard Guinot**.

L'astrolabe à prisme impersonnel dont l'un de nous [1] a donné le principe en 1948 a été réalisé à l'Observatoire de Paris, avec le concours du personnel technique du Laboratoire d'Optique, de l'atelier de mécanique et du Service de l'Heure. Après avoir reçu diverses améliorations de détail suggérées par les résultats des premiers essais, l'instrument a été mis en service régulier au mois de mars dernier.

1. *Détails de construction.* — Le prisme mesure 60 mm d'arête, mais les deux pupilles d'entrée ont seulement 56 mm sur 26 mm. Le diamètre de l'objectif est de 85 mm, sa distance focale de 699,5 mm. Des miroirs en silice fondue aluminiés replient les faisceaux lumineux deux fois sur eux-mêmes, ce qui réduit la longueur de l'instrument, et améliore sa stabilité. Un véhicule, qui comprend un prisme équilatéral, est disposé au delà du plan focal; il renvoie l'image dans un oculaire de grossissement 125 visant vers le bas, à 30° de la verticale.

La platine porte-prisme est mobile autour de trois axes rectangulaires. La commande sur laquelle on agit pour rendre horizontales les arêtes du prisme est fortement démultipliée; elle procure des déplacements d'une douceur et d'une finesse comparables à ceux de la mise au point lente d'un microscope.

Le biréfringent placé au foyer est un prisme de Wollaston en quartz, symétrique, dont l'angle de dédoublement est de 2°30'. Rappelons que ce prisme constitue la partie essentielle du micromètre impersonnel à double image de l'instrument, et que, d'autre part, c'est lui qui assure le

---

(1) A. Danjon, *Comptes-rendus*, 227, 1948, p. 320.

parallélisme des axes des faisceaux émergents, éliminant ainsi les écarts accidentels importants dus aux changements de tirage de l'oculaire ou d'accommodation de l'œil, dont se plaignaient à juste titre les usagers de l'astrolabe classique.

Le wollaston est porté par un chariot de micromètre, mû parallèlement à l'axe optique par une vis dont le pas est de 1,5 mm. Chaque tour de cette vis correspond à une variation de la hauteur du point visé de 9″,6 environ, soit, sous la latitude de Paris et dans le premier vertical, à une variation de l'angle horaire de 1 s. Une roue de contacts solidaire de la vis ferme et ouvre à chaque demi-tour le circuit d'un chronographe imprimant Colnel-Belin au 1/1000e de seconde, les fermetures et les ouvertures étant enregistrées les unes comme les autres.

Le bâti de l'instrument, fait de planches d'aluminium assemblées, et dans lequel est pratiqué un logement pour le bain de mercure, repose par l'intermédiaire d'une plate-forme tournante et d'une couronne de billes sur un support robuste en aluminium fondu, auquel on a donné la forme d'une cloche. La plate-forme supporte le bâti par l'intermédiaire de deux bossages définissant un axe de rotation horizontal, et d'une vis, sur laquelle on agit pour amener l'étoile observée au centre du champ.

2. *Mode d'observation.* — L'observation consiste à maintenir les deux images de l'étoile sur une horizontale, tant que dure l'enregistrement, soit sur 10 tours de la vis. Pendant ce temps, elles se déplacent horizontalement dans le champ; on note leur position sur une graduation au début et à la fin de l'enregistrement, ce qui permet de réduire l'observation au centre du champ. Les images utilisées sont fournies par celles des pupilles que l'on voit superposées à travers le wollaston, les deux autres étant éliminées par des écrans disposés dans le plan de l'image réelle de l'objectif donnée par le véhicule. En raison de la faible ouverture de l'instrument et des pertes de lumière par double réfraction, absorption et réflexion, les étoiles de magnitude supérieure à 5,3 ne sont pas utilement observables.

Comme il faut distinguer nettement les deux images, on se garde bien de les superposer, mais on les juxtapose sur une même horizontale. On les maintient dans cette position en donnant au wollaston une vitesse de translation convenable et en se laissant guider en direction par deux fils lumineux tendus en travers du champ de part et d'autre de la double image. L'observation est donc analogue à celle de l'angle de position d'une étoile double, à cela près que, dans le cas présent, c'est sur la direction du couple que l'on agit, pour la rendre parallèle à celle des fils. Suivant l'éclat de l'étoile, on place ses images à une distance de 5 à 20″, l'image réfléchie par le bain de mercure étant, par exemple, toujours à la droite de l'autre. Une erreur angulaire de 1° correspondrait à une erreur de pointé de 0″,05 à 0″,17 sur la distance zénithale.

3. *Entraînement automatique et rappel.* — Pour 5 750 Å, l'image de diffraction limitée à l'isophote 1/10 est un ovale dont l'axe vertical mesure 6″,7 et l'axe horizontal 3″,1. En établissant le projet de l'instrument, on avait admis un écart moyen des pointés de l'ordre de 1/20e du diamètre vertical, soit 0″,34. En fait, l'écart quadratique d'un passage est le plus souvent inférieur à 0″,3; il tombe à 0″,25 et même à 0″,20 lorsque les images se montrent bien stables.

Pour bénéficier pleinement de cet avantage, il a fallu perfectionner le mode d'entraînement automatique du micromètre, ainsi que le système différentiel grâce auquel la double image peut être maintenue horizontale. L'entraînement est assuré par un moteur synchrone alimenté par un générateur hétérodyne de fréquence réglable, et par un variateur de vitesse qui transmet automatiquement à la vis une vitesse angulaire proportionnelle, à moins de 1 % près, au sinus de l'azimut. Le dispositif de rappel est d'une construction particulièrement soignée; on ne saurait trop insister sur l'importance de ces détails.

4. *Réduction des observations.* — On a cherché à rendre aussi expéditif que possible le calcul des droites de hauteur et celui de la solution finale par la méthode des moindres carrés. On a soin d'observer le même nombre d'étoiles, de 4 à 6, dans chacun des quadrants azimutaux, afin d'assurer une symétrie autour du point Ω cherché. D'autre part, on calcule, pour chaque année, une éphéméride donnant, pour le point estimé O, le temps sidéral du passage de toutes les fondamentales, de dix en dix jours, ainsi que les facteurs des termes à courte période de la nutation. Les droites de hauteur étant tracées par rapport à O, on place aisément sur le graphique un point ω, approché de Ω à moins de 0″,1 près, et l'on fait une itération à partir de ω en appliquant la méthode des moindres carrés aux éléments relatifs à ce point. La forme des équations se prête à un calcul complet très rapide des coordonnées de Ω, de la distance zénithale apparente d'observation (ou de l'angle du prisme) et des erreurs quadratiques correspondantes. Entre le moment où le calculateur reçoit la bande du chronographe et celui où il obtient le résultat définitif, il s'écoule tout au plus 3 h pour 20 étoiles.

5. *Résultats.* — Les valeurs ci-dessous se rapportent aux 24 séries d'observations faites au cours des mois d'avril et mai 1953. La distance zénithale apparente d'observation s'est montrée constante à moins de 0″,15 près, ce qui établit l'efficacité du nouveau dispositif. Les variations beaucoup plus importantes constatées avec les astrolabes ordinaires ne sont donc pas réelles; ce sont des effets d'origine instrumentale.

Le caractère impersonnel des observations semble également démontré, le faible écart systématique des déterminations de temps faites par deux d'entre nous n'étant pas significatif : D — G = 0^s,003.

Ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'écart quadratique moyen d'un passage, dans une série de 16 passages au moins, peut s'abaisser à 0″,20 dans de très bonnes conditions atmosphériques. L'erreur probable d'une position tirée du F. K. 3 est voisine de 0″,1 pour chacune des coordonnées. Les erreurs d'observation proprement dites, et les erreurs du catalogue qui s'y ajoutent pour donner les résidus calculés, n'ont donc pas des ordres de grandeur très différents. On espère réduire encore les premières, en accroissant la durée de l'observation d'un passage, limitée actuellement à une dizaine de secondes dans le premier vertical.

L'erreur quadratique moyenne d'une détermination a été, en moyenne, de 0ˢ,0095 pour le temps et de 0″,14 pour la latitude, ces valeurs caractérisant la précision intrinsèque d'une série. Mais le résidu quadratique moyen d'une série par rapport à la correction de pendule demi-définitive fournie par le Bureau International de l'Heure (déduction faite d'un écart systématique de 0ˢ,0024) a été de 0ˢ,0077 seulement pour les mêmes, soirées. A l'inverse de ce que l'on constate souvent avec les instruments des passages usuels, la précision extrinsèque des déterminations faites à l'astrolabe impersonnel n'est pas inférieure à leur précision intrinsèque, au contraire.

MÉTROLOGIE. — *Au sujet du changement envisagé dans la définition du Mètre.* Note de M. **Albert Pérard.**

Comparaison de l'étalon naturel actuellement proposé pour la définition du mètre, une onde lumineuse, avec l'étalon à traits en platine irradié. Avantages respectifs de ces deux étalons dans les qualités essentiellement exigibles.

Pressé de divers côtés, spécialement par les spectroscopistes, le Comité international des Poids et Mesures, dans sa session de 1952, a institué un « Comité consultatif pour la définition du Mètre », avec l'espoir que celui-ci aboutirait à une conclusion assez rapide pour permettre à la Conférence générale qui doit se tenir en 1954, de prendre une décision formelle en cette grave matière.

La question n'est pas nouvelle. Dès 1889, Sir David Gill déclarait déjà (comme on fait aujourd'hui) que le moment était venu de s'occuper de l' « étalon naturel qui était l'idéal de Clerk Maxwell, savoir de la longueur d'onde de la vapeur du sodium ou de la longueur d'onde des rayons de la réfrangibilité de la raie D ». Heureusement, cette idée, trop en avance sur les possibilités de l'époque, n'a pas été immédiatement suivie.

J'avais moi-même, en 1927, discuté cette question dans un Rapport incorporé au livre du Cinquantenaire du Bureau international des Poids

et Mesures, Rapport intitulé : *Les idées actuelles sur la définition de l'Unité de Longueur* ([1]).

J'y avais discuté avec quelques détails les avantages respectifs de chacun des trois types d'étalon, qui paraissaient possibles pour la définition : la règle à traits existante en platine iridié, un étalon à bouts en substance cristallisée, une longueur d'onde lumineuse. Ma conclusion d'alors avait été qu'il convenait de maintenir la règle de platine.

De cette époque déjà lointaine, certaines déductions sont encore pleinement valables, et je n'y reviendrai pas, priant le lecteur de se reporter à cet exposé de 1927, où il trouvera relatés les résultats d'expériences qui doivent intervenir encore aujourd'hui dans les discussions sur cette question. Sur d'autres points par contre les idées et les techniques ont profondément évolué. D'ailleurs, personne ne paraissant plus vouloir prendre en considération la définition par la substance cristallisée en forme de longueur à bouts, le débat se réduit à peu près à l'alternative : soit un étalon matériel, la règle à traits actuelle ou une règle très semblable, soit une longueur d'onde lumineuse.

Comparons donc ces deux sortes d'étalon au point de vue des trois qualités essentielles à exiger d'un étalon : la *permanence*, la *précision* la *facilité de production et d'utilisation.*

Au point de vue de la *permanence*, malgré toutes les garanties, signalées antérieurement, en faveur de la stabilité de la règle de platine iridié, il apparaît évident qu'une grandeur émanant d'un phénomène physique, comme une longueur d'onde lumineuse, produite et observée dans des conditions déterminées, offre cette qualité à un degré inégalable. C'est toutefois sous la réserve très stricte qu'aucune des circonstances susceptibles de l'influencer ne devra être passée sous silence, même si l'on pense que cette influence ne peut atteindre un ordre de grandeur voisin de la précision actuellement requise; c'est là une question de principe à observer et une garantie nécessaire pour l'avenir.

J'énumère les conditions déjà bien connues de permanence; pour la lampe : type, forme, position, région à utiliser, température intérieure, pression, âge de fonctionnement; pour le mode d'excitation : intensité du courant, fréquence, champ électrique, peut-être champ magnétique.

Passons à la *précision.* On sait que la précision que l'on peut attendre du Mètre actuel à traits est de l'ordre de 1 à 2.10^{-7}. Les expériences récentes de la Société Genevoise d'Instruments de Physique, où les pointés des traits sont exécutés par une cellule photoélectrique, et faisant intervenir simultanément plusieurs traits par leur moyenne, démontrent que

---

([1]) *La Création du Bureau international des Poids et Mesures et son œuvre*, Gauthier-Villars, 1927, p. 259-292.

les étalons à traits n'ont pas encore donné leur ultime précision, qui semble maintenant pouvoir dépasser un peu celle de 1.10^{-7}.

Pour les longueurs d'onde, c'est dans ce chapitre de la précision qu'il convient d'abord de célébrer l'inestimable progrès que constitue la séparation des isotopes, ainsi que l'a montré le physicien américain Meggers. Avec un isotope isolé, en même temps que la longueur d'onde garde une valeur bien définie, la raie dépouillée de satellites s'affine, et les interférences conservent, à différence de marche croissante, un contraste élevé; c'est ainsi que les interférences des raies les plus fines restent observables à des différences de marche qui atteignent le demi-mètre, et permettent de considérer que la précision de quelques 10^{-8} pour un tel étalon de longueur n'est pas surfaite. C'est la concordance qu'obtiennent entre eux divers expérimentateurs travaillant avec des méthodes non identiques à des comparaisons de longueurs d'onde.

J'ai indiqué ([2]), le premier je crois bien, comment la présence de satellites, si faibles soient-ils, dans une raie avait une répercussion sur la variabilité de la longueur d'onde résultante. Le progrès de l'isotope unique est spécialement frappant dans les raies les plus complexes, comme la raie verte du mercure; il saute aux yeux dans les graphiques qui enregistrent les écarts des excédents fractionnaires observés des ordres d'interférence par rapport aux excédents calculés proportionnellement en fonction des différences de marche ([3]). Si l'isotope isolé est de masse paire, de nombre atomique pair, et sauf présence d'impuretés, la complexité n'est plus guère à craindre. Mais, de la même façon, quoique à un degré infiniment moindre, la plus petite dissymétrie de la raie dans l'étendue du spectre suffirait à introduire une variation de la longueur d'onde avec la différence de marche; et personnellement, dans mes comparaisons de longueur d'onde, il m'est arrivé de soupçonner à grande différence de marche, une légère courbure différentielle de certains graphiques. Ce serait là un point fort grave; et, à ma connaissance, nous manquons d'expériences formellement concluantes pour répondre à cette question : la longueur d'onde reste-t-elle rigoureusement identique entre les petites et les très grandes différences de marche ?

Cependant cette précision de quelques 10^{-8} que l'on obtient dans les comparaisons de longueurs d'onde n'est pas vraiment ce que l'on doit appeler la précision de la définition de l'unité de longueur par une onde lumineuse; ce qu'il faut considérer, c'est la précision des grandeurs matérielles à mesurer avec elle. Or ce serait une erreur de penser, comme on le fait parfois, que les mesures par les interférences sont pratiquement

---

([2]) *Rev. d'Optique*, **7**, 1928, p. 1.

([3]) *Voir* Pérard et Terrien, *J. Phys. Rad.*, **11**, 1950, p. 250, *fig.* 1.

affranchies de toute erreur d'exécution, systématique ou accidentelle. Ces erreurs sont petites, mais elles existent. J'en ai détaillé un certain nombre dans mon Rapport de 1927 (p. 23); il y en a sans doute encore d'autres. Il est fort possible qu'une grande partie des écarts apparus dans les différentes déterminations absolues des longueurs d'onde en fonction du Mètre à traits leur soit imputable.

Pour en terminer avec ce chapitre de la précision que pourrait fournir la longueur d'onde d'une raie, il suffira de remarquer qu'il n'y a plus guère aujourd'hui à se préoccuper des conditions du milieu propagateur; car la puissance actuelle des pompes permet de réaliser un excellent vide dans tous les grands volumes des interféromètres et les physiciens paraissent d'accord sur cette condition, qui serait impérative pour la haute précision dans la définition scientifique de l'Unité; car le maintien d'un indice fixe connu dans le milieu serait une exigence bien délicate à satisfaire. Il n'en reste pas moins qu'un accord devra être établi au sujet de l'indice de l'air normal, pour passer de la valeur 643,846 96 mμ de la longueur d'onde admise pour le rouge du cadmium à la longueur dans le vide [4]. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs les inconvénients de cette condition; l'usage courant en interférométrie est, et restera, de faire les mesures dans l'air ambiant; l'étalon pratique sera encore une longueur d'onde dans l'air. N'y a-t-il pas alors lieu de redouter une certaine dissidence de l'étalon industriel par rapport à l'étalon scientifique, quelque chose d'analogue à la dissidence actuelle de l'étalon métrique des industriels, ajusté à 20°, par rapport à l'étalon des métrologistes ajusté à 0° ?

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Les couches de transition, dans les lames très minces polymoléculaires, entre les zones cristallines et les zones monomoléculaires.* Note (*) de M. **Henri Devaux**.

Les solutions de sulfate de cuivre, et probablement celles de tous les sels, présentent une singularité spéciale. Elles ne s'étendent jamais complètement sur le mercure [1]. Une gouttelette, même très petite, d'une quelconque de ces solutions, s'étend brusquement, mais son extension

---

(4) J'ai proposé autrefois pour l'indice de l'air, la formule suivante :

$$(N-1)\,10^6 = (288{,}07 + 1{,}479\,\lambda^{-2} + 0{,}0316\,\lambda^{-4})\,\frac{1}{760}\,\frac{1}{1+0{,}003\,716\,\theta}$$

qui, pour $h=760$ et $\theta = 15°$ C, donne au rouge du cadmium dans le vide la longueur d'onde :

$$0{,}644\,024\,93\,\mu.$$

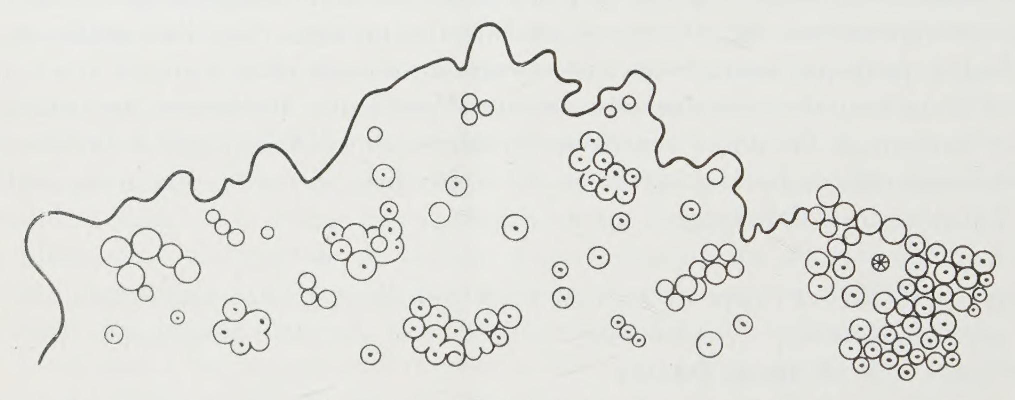
(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 565 et **220**, 1945, 638.

s'arrête bien avant qu'elle ait envahi la totalité de la surface libre du mercure. La périphérie du cercle ainsi produit est toujours monomoléculaire mais au dedans il subsiste des épaisseurs plurimoléculaires de plus en plus épaisses et dont les parties voisines du centre arrivent même à cristalliser. Il existe donc, entre la zone cristallisée qui est au centre et la couronne monomoléculaire périphérique, une *zone polymoléculaire* dont l'aspect et l'évolution sont tout à fait distincts des deux autres et qui mérite une étude spéciale.

1. Caractères généraux. — Cette zone polymoléculaire non cristallisable se présente au début, presque toujours, à l'état fluide. Elle conserve cet état si le temps est très humide et si on laisse l'ensemble du voile en libre extension. Mais si on resserre progressivement la surface générale, il apparaît bientôt des phénomènes de rigidification localisée et, à la fin, une rigidification totale de l'ensemble.

Étudiées sur le sulfate de cuivre, ces modifications provoquées du voile salin polymoléculaire présentent deux phases bien distinctes que nous appellerons pour le moment : phase hémicristalline et phase vitreuse.



Lame de sulfate de cuivre sur le mercure. Décalque de la région polymoléculaire montrant le bord ondulé de la zone rigidifiée et de la zone fluide. Dans la zone rigidifiée, les disques sont représentés uniquement par leur contour. Les uns avec un point central d'où s'irradiaient les cristaux, les autres sans point parce que dépourvus de cristaux. En haut, à droite, un disque cristallin se trouvait entouré à distance par des disques non cristallins.

a. Phase hémicristalline. — C'est la première qui se manifeste, du moins habituellement, et cela au contact de la zone cristalline. Pour une lame de sulfate de cuivre présentant, en son centre, une mosaïque cristalline n'ayant que 2 à 3 cm², on voit apparaître des cercles ayant un diamètre à peu près semblable à celui des cercles cristallisés mais ne présentant absolument aucune aiguille, aucune structure irradiée.

Les plus périphériques sont à l'état flottant, étant environnés des parties polymoléculaires encore fluides, mais ils sont nettement rigides comme les houppes cristallines voisines. Ils arrivent à se souder les uns

aux autres et avec les disques cristallins. Ils forment bientôt une île flottante, constituée par une mosaïque de disques cristallins et de disques amorphes. Au moyen de gouttelettes suffisamment petites, il est facile d'avoir une île semblable constituée uniquement par des disques non cristallins, entourés encore par un voile polymoléculaire fluide et au delà par la zone monomoléculaire continue.

b. Phase vitreuse. — En continuant à rétrécir la surface générale, on assiste à un phénomène remarquable, une sorte de coagulation ou de vitrification de la lame polymoléculaire, c'est-à-dire une rigidification qui immobilise tous les disques en donnant un voile d'apparence moirée, pas tout à fait plan, parsemé de disques cristallins ou non. Cette rigidification n'atteint pas, du reste, au début, la totalité de la largeur de la zone polymoléculaire fluide. Elle est localisée dans les régions les plus épaisses, les plus voisines du centre, et s'arrête brusquement vers la périphérie. Je l'ai vue se produire parfois sans qu'il ait été effectué aucun rétrécissement. J'ai pu le vérifier en saupoudrant le voile avec du talc et en soufflant sur la poussière ainsi répandue. Celle-ci se montre immobilisée sur la lame rigidifiée et vient tourbillonner le long des bords de cette lame.

Si l'on continue à rétrécir la surface générale, on voit apparaître, par lambeaux, des portions nouvelles de régions gélifiées et même des îlots pouvant atteindre plusieurs centimètres de diamètre et qui flottent, emportés par le souffle, sur le reste du voile resté liquide. Mais, à la fin, le voile polymoléculaire se montre tout entier rigidifié et vient buter contre le voile monomoléculaire, lequel s'est rigidifié en même temps.

Malgré cette jonction, les deux régions restent parfaitement distinctes, surtout si l'on continue à rétrécir, car la nappe polymoléculaire vitrifiée prend de gros plis et surtout fait apparaître subitement un éclat que j'ai désigné par le terme de *brillance*, et que présente alors encore plus fortement la nappe dans les régions cristallines, tandis que la région monomoléculaire ne montre que des plissements très fins avec absence complète de toute brillance.

2. Interprétation. — *a.* La naissance très localisée des disques non cristallisés et leurs dimensions m'ont tout d'abord fait penser que c'étaient des productions analogues aux taches noires des lames de savon ou d'huile. J'ai donc essayé de produire ces disques par des grains de poussière : talc, sable, etc., mais j'ai constaté aussitôt que ces grains de matière inerte n'avaient aucune influence génératrice, tandis qu'entre eux de nouveaux disques apparaissent spontanément, tout à fait à la manière des disques cristallins. Ce sont donc des germes cristallins qui seuls président à la naissance de tous les disques, même de ceux dont l'apparence n'est pas cristalline. Ceux-ci ne devraient leur aspect amorphe qu'à un défaut d'épais-

seur ou plutôt ce seraient des cristaux développés seulement en surface et que l'on peut qualifier de cristaux à deux dimensions caractérisant une phase hémicristalline.

Une jolie preuve de cette interprétation se manifeste quand on rétrécit la surface générale pendant qu'apparaissent des disques amorphes. On voit la périphérie de ces disques devenir plus épaisse et bientôt beaucoup d'entre eux se montrent hérissés de pointes cristallines, de sorte que le disque qui était non cristallin dans son centre est devenu cristallin dans sa périphérie.

b. Les causes de la vitrification ou gélification en nappes non localisées sont plus difficiles à définir. La périphérie de ces nappes présente des ondulations qui porteraient à penser à des îlots de disques fusionnés. En fait, puisque ces nappes arrivent, quand elles sont fortement comprimées, à présenter la réaction de brillance, il semble bien qu'on ne peut leur refuser la constitution cristalline. Mais cette brillance n'apparaît que tardivement et il est probable que la solidification est due aussi au simple jointement des molécules, comme c'est le cas pour les lames monomoléculaires.

Autrement dit, les lames polymoléculaires, dans leurs régions les plus minces, réaliseraient un mélange de l'état amorphe et de l'état cristallin. Des expériences positives m'ont montré, du reste, que l'on peut artificiellement modifier ce mélange par des actions mécaniques. Mais le rôle générateur des germes cristallins, certain dans la naissance des disques de la première phase, est incertain ou simplement masqué dans la deuxième phase.

3. Épaisseur limite. — *a*. Les réflexions précédentes amènent à penser qu'une certaine parenté constitutive doit exister entre les régions les plus minces des lames polymoléculaires et les lames qui les entourent. Le simple raisonnement conduit aussi à cette conclusion puisque l'on voit clairement, comme nous le disions au début, que les lames salines possèdent des épaisseurs étagées. Elles sont polymoléculaires à leur centre et monomoléculaires à leur périphérie. J'ai toutefois pensé qu'il serait intéressant d'essayer de mesurer l'épaisseur des régions polymoléculaires les plus minces.

b. Je n'ai pu faire que trop peu d'essais à ce sujet et j'ai opéré de la manière suivante :

A la périphérie d'une région polymoléculaire bien visible, un petit rectangle de surface du voile a été isolé, puis agrandi jusqu'à extension maxima, de manière à dissocier tous les couplements moléculaires. Rétrécie ensuite à l'état jointif, la surface de ce petit exemplaire de lame devenue monomoléculaire a été mesurée. J'ai constaté ainsi que, dans ses régions

les plus minces, un voile polymoléculaire bien caractérisé possédait une épaisseur de deux diamètres moléculaires, ce qui concorde tout à fait avec ce que nous avions prévu.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la fixation rapide du* Ricinus communis *L.* var. pseudoandrogyna *f.* G. Allardi, *Blar. et Rohlfs* (¹). Note de M. **Louis Blaringhem** et M[me] **Lily Rohlfs**.

La vérification constante du caractère *pédicelle basal et pédoncule floral* des fleurs à tendance ou à fruits hermaphrodites découvert par M[me] Lily Rohlfs nous autorise à donner un qualificatif jordanien à l'ensemble de la descendance isolée et suivie à Angers (Maine-et-Loire), descendance d'une seule plante naine, hybride aberrant observé en 1940 à la Station Berthelot de Meudon (Seine-et-Oise).

Parmi les Euphorbiacées et avec 3 000 espèces linnéennes, l'espèce *Ricinus communis* est placée en sous-famille par la réunion des sexes sur la même inflorescence. Le domaine originel de *Ricinus communis* L. est l'Inde et Uphof J. C. Th. (²), dans une classification des genres d'après l'Index de Kew (1910) en distingue, sous la famille restreinte CXXXIII *i Acalypheæ* de Reichenbach, 55 genres avec 1104 espèces, réparties dans le monde tempéré et tropical non dans les régions arctiques. Les genres *Dalechampsia* des zones chaudes (70 espèces), *Pera Mutis* d'Amérique tropicale (20 espèces), *Plukenetia* d'Amérique chaude, Afrique et Asie avec 12 espèces, font contraste avec les deux genres *Polydragma* Hooker des Indes orientales (une espèce) et *Lasiococca* (une espèce) de Hooker fils, localisée dans l'Himalaya.

Ricinus est monotype comme ces derniers et de nombreuses formes ornementales par le feuillage et la vigueur sont rapportées sans hésitation à *Ricinus communis* L. le plus souvent arbres ou arbustes vivaces; ils ont fait supposer une origine d'Afrique tropicale, naturalisés en zone méditerranéenne dès avant 1550. Andrews H. C. (1799) l'appelle *R. armatus* pour la présence de pointes acérées sur les valves des fruits; J. P. Vaucher (³) affirme « j'ai vu à Nice, près du port, un *Ricin* qui avait la forme d'un petit arbre qui supportait très bien l'hiver de ce climat ».

Néanmoins, en Europe et aux environs de Paris, les formes décrites sont annuelles et toujours monoïques : fleurs femelles en cymes serrées, occupant l'extrémité, les mâles étant dispersées à la base par cymes échelonnées et écartées au cours de la fécondation des fleurs. En fait, la séparation des sexes dans les enveloppes qu'on nomme calicinales n'est pas constante dans la forme *R. c.* L. *var. pseudoandrogyna* f. *G. Allardi* dont il va être question.

(¹) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 770 (les figures de Note en lettres grasses).

(²) *Die Pflanzengattungen*, Leipzig, 1910, p. 118.

(³) *Histoire physiologique des plantes d'Europe*, Paris, 4, p. 102.

L'étude parallèle de six variétés de *R. communis* horticoles fut entreprise à la Station Berthelot, en mai 1940 et y fut poursuivie jusqu'en 1944. Une plante naine mais vigoureuse et donnant 11 fruits bien formés sur l'unique grappe terminale montra, tardivement et à la base de l'inflorescence, un bouton (*fig. a*) qui, à peine ouvert, laissait apparaître quelques courtes pointes roses. Examinés à la loupe, au laboratoire, ces organes furent identifiés avec les stigmates des très jeunes fleurs femelles. Des 30 graines récoltées bien mûres, 5 furent mises à l'épreuve à Locon (Pas-de-Calais) sans succès, 15 à l'Arboretum G. Allard, à Angers (Maine-et-Loire) où elles furent suivies ainsi que leur descendance, par M. Louis Chevet, plus tard par Mme Lily Rohlfs. L'anomalie accentuée sur plusieurs lignées conservées provoqua un incident et nous ont décidé à publier [1] les résultats en octobre 1951.

Les soins pris depuis deux ans pour l'isolement et la surveillance des cultures d'Angers nous a confirmé dès 1951 la stabilisation du caractère, tout à fait fixé. 239 plantes suivies pour cette particularité ont présenté à différents étages des grappes premières et secondes portant quelques fleurs nettement hermaphrodites et nous avons pu récolter (1, *fig. b*) quelques fruits dès cette même année, fruits sains bien conformés, à graines pleines. En 1952, dans la culture de ces graines d'origine ⚥ et en d'autres stations, des graines de fruits des mêmes plantes, la transmission des caractères fut complète, sauf pour quelques individus à premières grappes strictement ♀ qui ont porté des fleurs ⚥ dans les deux cas.

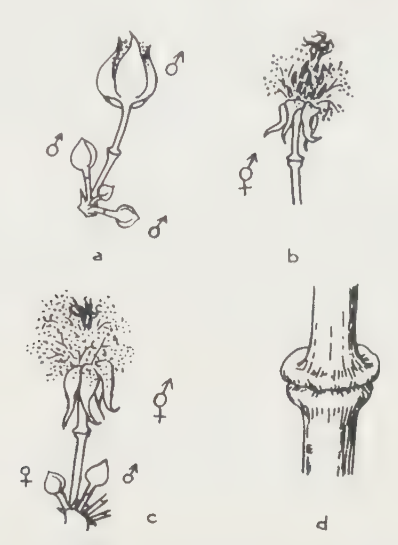
L'analyse plutôt délicate de cette transmission héréditaire est due à une *remarque importante* faite par Mme Lily Rohlfs sur les pédicelles et pédoncules des fleurs jeunes et adultes.

Les fleurs mâles sont portées par *pédicelles et pédoncules* qui se désarticulent promptement dès l'épanouissement des étamines nombreuses, saillantes et ramifiées, chaque branche portant des anthères biloculaires. Les fleurs femelles adossées à l'axe des grappes sont plus grêles, à périgone tripartite et à pièces étroites, triangulaires entourant une jeune capsule déjà hérissée de ses tubercules, tous garnis d'une pointe bifide, dans la forme *G. Allardi*.

Précisément, pour cette forme, Mme Lily Rohlfs a découvert une altération des pédicelles toujours en rapport avec la présence d'étamines et de carpelles, ceux-ci pouvant être avortés à l'état d'écaille sans ovules. Le bourrelet (1, *fig.* b) dessiné en deux traits, existe double dès les très jeunes fleurs hermaphrodites en avenir.

Pour les fleurs mâles, l'allongement des pédicelles comme ceux des pédoncules est brusque, en moins de deux jours lorsque les anthères sont bien dégagées et visibles indépendantes dans le jeune bouton ouvert par la pression. Au cours de l'allongement, les anneaux en saillie couvrent une striction circulaire qui entraîne la chute, après la projection du pollen. La figure *a* ci-contre montre le double bourrelet né d'une courte ramification de la grappe en cours

d'allongement, quelques bractées à l'aisselle desquelles se succèdent de jeunes boutons mâles qui se comportent comme pour toutes les plantes *Ricinus communis* du commerce.



En *a*, fleurs mâles d'âges différents qui se succèdent sur la même cyme; en *b*, fleur hermaphrodite fécondée avec tubercules à pointes biciliées de la forme *G. Allardi*; en *c*, même stade pour une fleur hermaphrodite qui sera caduque; en *d*, $\times 2$, la coalescence et le développement des bourrelets qui consolident le fruit parfait d'une fleur hermaphrodite.

Par contre, les fleurs qui donneront des fruits (1, *fig.* **b**), étalent, après l'épaississement notable du pédicelle nourricier, un bourrelet qu'épouse le pédoncule floral exagéré pour couvrir intimement son support (*fig. c*). Lorsque le fruit hermaphrodite approche de la maturité, ayant atteint le volume définitif avec graines molles en croissance, les bourrelets charnus et lobés montrent (*fig. d*), la coalescence solide qui n'existe pas pour les vraies fleurs femelles, car les fruits normaux sont insérés directement sur l'axe de la grappe, ou sur une ramification de celle-ci.

L'examen anatomique en cours des multiplications cellulaires dans le développement des pédoncules des fleurs mâles et des fleurs hermaphrodites fertiles, trahit, dès le premier examen, des différences qui ne sont pas dues uniquement à la vascularisation de ces organes, puisqu'elles précèdent et préparent la chute des mâles et l'irrigation des hermaphrodites, même précocement caduques.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie du Tome VI des *Œuvres de Henri Poincaré*, publié sous les auspices de l'Académie par la Section de Géométrie, avec la collaboration de René Garnier et Jean Leray.

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie un exemplaire du *Bulletin trimestriel* n° 27 des *Amis du Musée Océanographique de Monaco* dans lequel

sont publiés divers documents inédits relatifs à l'élection à l'Académie du Prince ALBERT I[er] DE MONACO.

M. AIMÉ COUTAGNE adresse en hommage à l'Académie le Tome I : *Étude des facteurs conditionnels du débit*, de son Ouvrage polycopié intitulé : *Hydrométéorologie des Bassins de Haute Montagne*, en deux volumes.

M. ERNST GÄUMANN adresse en hommage à l'Académie deux Mémoires : 1° *Über Fusarinsäure, ein zweites Welketoxin des* Fusarium lycopersici *Sacc*, en collaboration avec M[me] STEPHI NAEF-ROTH et M. HANS KOBEL; 2° *Uber einen mutmasslichen Desensibilisierungseffekt bei einem Welketoxin*, en collaboration avec M[me] STEPHI NAEF-ROTH.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Travaux de l'Association internationale de Géodésie*. Tome 17, publié par PIERRE TARDI. *Rapports généraux établis à l'occasion de la neuvième Assemblée générale, Bruxelles*, 20-31 *août* 1951.

2° Swedish national Committee for Geodesy and Geophysics. *Swedish polar year expedition Sveagruvan, Spitzbergen*, 1932-1933. *General introduction. Terrestrial Magnetism*.

3° Institut des Parcs nationaux du Congo Belge. *Exploration du Parc national Albert. Mission* G. F. DE WITTE (1933-1935). Fasc. 79.

4° Id. *Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission* G. F. DE WITTE, *en collaboration avec* W. ADAM, A. JANSSENS, L. VAN MÉEL et R. VERHEYEN (1946-1949). Fasc. 6 et 16.

5° *Revista del Museo municipal de ciencias naturales y tradicional de mar del Plata* (Argentine). Vol. I, n° 1.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur les propriétés cinématiques des étoiles naines de type* M *à raies d'émission*. Note de M. JEAN DELHAYE, présentée par M. André Danjon.

L'objet de la présente Note est de signaler certaines particularités dans les propriétés cinématiques des étoiles *dMe*, notamment dans la distribution des composantes de leurs vitesses perpendiculaires au plan galactique.

Le matériel étudié est constitué par des étoiles proches. Il a été remis à jour

au moyen des données récemment publiées par P. van de Kamp ([1]) pour les étoiles plus proches que 5 parsecs. On y a ajouté deux étoiles un peu plus éloignées extraites de la liste de G. P. Kuiper jusqu'à 10 parsecs ([2]), et une, extraite de celle de P. Coudere ([3]).

N° (*).	u (km/s).	v (km/s).	w (km/s).	N° (km/s).	u (km/s).	v (km/s).	w (km/s).	N° (km/s).	u (km/s).	v (km/s).	w (km/s).
				Naines M *à raies d'émission.*							
Ka 4...	− 48	−23	−18	Ka 17...	− 48	+ 18	− 3	Ka 41....	+ 18	− 9	− 1
Ka 5...	− 44	+ 7	−19	Ka 24...	− 24	− 17	+ 4	Ku 215...	− 4	− 6	−10
Ka 8...	− 5	+ 4	− 8	Ka 27...	− 39	+ 8	− 5	Ku 217...	− 1	− 8	−14
Ka 9...	− 14	−83	+ 2	Ka 31...	− 15	+ 2	+ 2	C 112....	− 17	+ 2	− 4
				$\bar{w} = -6$ km/s, $\overline{\lvert w - \bar{w} \rvert} = 6$ km/s.							
				Naines M *normales.*							
Ka 3...	−113	+80	+24	Ka 19...	− 95	+ 44	−55	Ka 29....	−123	−42	−34
Ka 6...	+ 7	−69	−77	Ka 20...	− 30	− 63	−16	Ka 34....	+ 17	−30	− 1
Ka 11...	+ 13	−13	−18	Ka 21...	+ 40	− 49	+25	Ka 35....	− 17	− 7	−21
Ka 13...	− 57	+36	+42	Ka 22...	−137	−255	−46	Ka 36....	+ 46	−31	− 3
Ka 16...	− 25	+ 4	+28	Ka 25...	− 15	− 13	−19	Ka 42....	+ 26	−87	−80
				$\bar{w} = -17$ km/s, $\overline{\lvert w - \bar{w} \rvert} = 29$ km/s.							
				Étoiles multiples M + Me.							
Ka 2C..	− 24	+20	+14	Ka 23...	+ 8	− 28	+ 2	Ka 38....	+ 73	−62	−44

(*) Ka = P. van de Kamp; Ku = G. P. Kuiper; C = P. Coudere.

Les vitesses de ces étoiles par rapport au Soleil sont données dans le tableau ci-dessus (u : $l = 0$, $b = 0$; v : $l = 90°$, $b = 0$; w : $b = 90°$), et représentées sur la figure ([4]). On donne d'une part les vitesses des 12 naines M à raies d'émission connues d'après les listes précédemment citées, d'autre part celles des naines M normales plus proches que 5 parsecs ([1]) à titre de comparaison, et enfin celles de trois étoiles multiples (non portées sur la figure) dont seule une composante présente des raies d'émission.

On voit que le phénomène le plus remarquable réside dans la petitesse des mouvements perpendiculaires au plan galactique pour les étoiles à raies

---

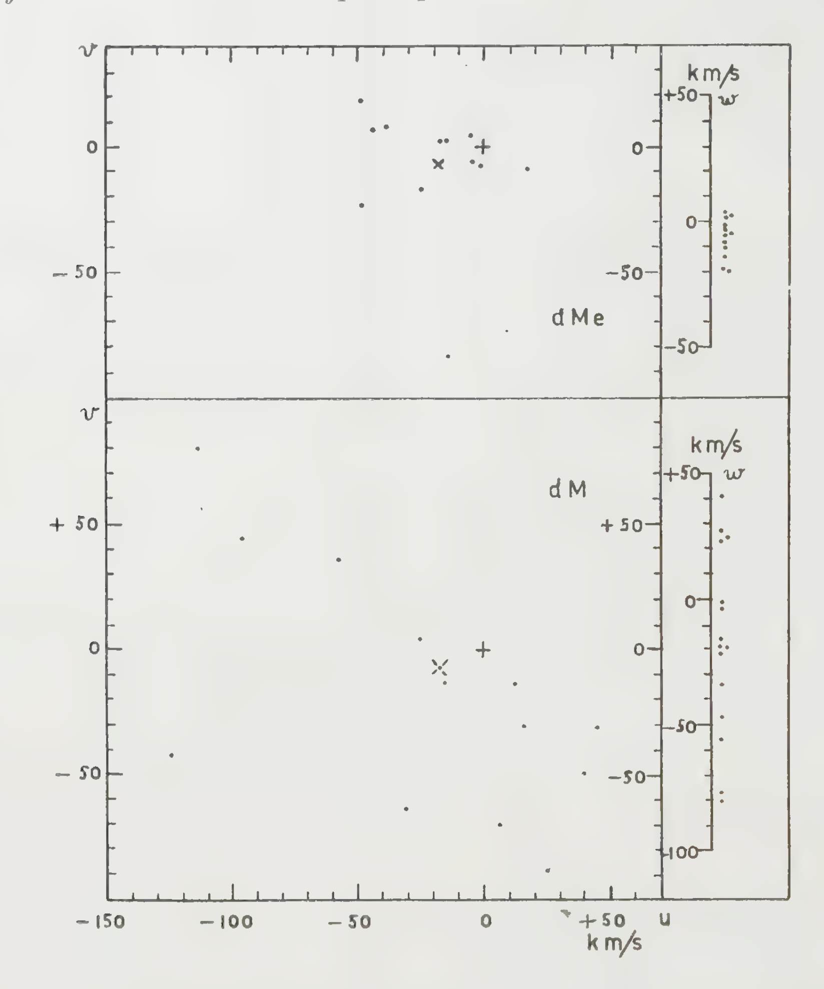
([1]) *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, **65**, 1953, p. 73.

([2]) *Astrophys. J.*, **95**, 1942, p. 201.

([3]) *Annuaire du Bureau des Longitudes pour l'an* 1953, Paris, Gauthier-Villars, p. 393.

([4]) Sur la figure, le signe × représente la vitesse opposée à la vitesse *classique* du Soleil.

d'émission : *ces étoiles formeraient donc un sous-système très plat et pourraient être très jeunes*. On n'en connaît qu'un petit nombre, et on les connaît mal; il



y a lieu par conséquent d'attirer l'attention des observateurs sur l'importance de la recherche et de l'étude des étoiles de ce type.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la lumière polarisée de la Lune pendant l'éclipse totale de lune du 29-30 janvier 1953, à Athènes.* Note (*) de M. **Jean Henri Focas**, présentée par M. André Danjon.

La présente étude a été effectuée à l'aide d'un polarimètre visuel du type Lyot ([1]) offert par M. Audouin Dollfus à l'Institut astronomique de l'Observatoire national d'Athènes. Pour les observations planétaires,

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Annales de l'Observatoire de Paris-Meudon*, 8.

ce polarimètre est d'habitude utilisé au foyer du réfracteur Gautier de 40 cm d'ouverture. Dans le cas de l'éclipse de Lune, le polarimètre a été utilisé avec un petit objectif de 41 mm d'ouverture et de 41 cm de distance focale. L'image de la Lune obtenue au foyer, quoique petite, avait un diamètre et une brillance suffisants pour permettre des mesures sur le faible croissant lunaire peu avant ou après la totalité.

Le but des observations était :

1° La détermination de la direction du plan de polarisation et de la quantité de lumière polarisée pour des angles de vision inférieurs à 2°, avant l'éclipse et pendant l'éclipse par la pénombre;

2° Chercher des traces de lumière polarisée pendant la totalité. Les observations ont été effectuées entre 17 h 21 m le 29 janvier 1953 et 1 h 28 m le 30 janvier 1953. Treize séries de trois mesures ont été prises par des images excellentes, permettant une visibilité aisée des franges du polarimètre. Avant la totalité, les franges ont été observées sur l'hémisphère occidental de la Lune, sur la partie montagneuse à l'Ouest de Tycho, et un peu avant la totalité au bord Sud-Ouest du croissant. Après la totalité, les mesures ont été prises sur la partie centrale montagneuse de l'hémisphère Sud.

L'angle de vision et l'angle de position du plan de vision pour les temps correspondants aux mesures ont été déterminés sur un graphique dressé suivant les calculs donnés par Lyot [2]. L'angle de vision et la proportion de lumière polarisée sont données dans le tableau suivant :

Date.	Heure T.U.	V.	P (‰).
	h m	° ′	
29 Janvier...	17 21,5	1 55	−1,5
	20 59,9	0 46	−0,5
	21 11,9	0 46	−0,4
	21 23,8	0 38	−0,4
	21 31,8	0 37	−0,4
	21 41,8	0 34	−0,4
	22 07,7	0 28	−0,4
29 Janvier...	22 26,7	0 32	−0,5
	22 55,6	0 28	−0,5
	23 52,4	Inobservable	
30 Janvier...	00 22,3	»	
	00 33,0	»	
	01 01,2	0 26	−0,6
	01 28,1	0 41	−6,6

V, angle de vision; P, proportion de lumière polarisée.

Plan de polarisation. — L'éclipse étant presque centrale, on a eu la possibilité d'exécuter les mesures polarimétriques sous des angles de vision très petits, entre 1°55′ et 0°26′. Le plan de polarisation, pour toutes les mesures, a été trouvé normal au plan de vision, avec une approximation de quelques degrés.

Proportion de lumière polarisée. — Le plan de polarisation étant normal au plan de vision, les polarisations trouvées ont été caractérisées comme

(2) *Ibid.*, p. 34.

négatives, suivant la convention adoptée. L'extrême stabilité de l'image lunaire a permis de tirer tout l'avantage de la haute sensibilité du polarimètre Lyot et de relever des polarisations au-dessous du millième. L'éclipse a été estimée et classée dans le n° 3 de l'échelle de M. Danjon.

Conclusions. — Le plan de polarisation a été trouvé normal au plan de vision avant et après l'opposition pour des angles de vision compris entre 0°26′ et 1°55′.

La proportion de lumière polarisée pour les angles cités varie entre — 0,4 et — 1,5/1000e, proportionnellement à l'angle de vision, et tend vers zéro avec l'angle de vision. Ce résultat est en parfait accord avec les conclusions déjà établies par B. Lyot pendant l'éclipse de Lune du 8 février 1925 [*cf.* (1), p. 41].

Rien de particulier n'a été noté pendant l'éclipse par la pénombre en ce qui concerne l'angle de position du plan de polarisation et la diminution de la proportion de la lumière polarisée.

On n'a pas relevé de polarisation pendant l'éclipse totale, cependant vers la fin de la totalité on a eu l'impression que quelques franges, à la limite de visibilité, se devinaient sur la partie brun jaunâtre du disque lunaire; celles-ci pourraient faire soupçonner l'existence de traces de polarisation sur certaines régions du disque momentanément assombri par l'éclipse. Ce résultat confirme les mesures obtenues par B. Lyot et A. Dollfus pendant l'éclipse du 13 avril 1949 (3).

Après la totalité, pour l'angle de vision de 0°26′, la polarisation était de — 0,6/1000e; mais pour l'angle de vision 0°41′, les franges étaient localisées sur l'Océan des Tempêtes où la polarisation était — 6,6/1000e. Cette détermination, bien qu'isolée, semblerait indiquer une polarisation anormalement forte des mers lunaires dans la pénombre après la totalité sous des angles de vision très petits.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification stellaire à trois paramètres applicable aux étoiles des populations* I *et* II. Note de M. **Daniel Chalonge** et Mlle **Lucienne Divan**, présentée par M. André Danjon.

On a montré récemment (1) que la classification à deux paramètres λ_1 et D proposée il y a quelques années par D. Barbier et D. Chalonge (2) permettait, non seulement de rendre compte dans tous ses détails de la classification de Morgan, Keenan, Kellmann (que nous appellerons par la suite classifica-

(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1773.

(1) D. Chalonge et L. Divan, *Annales d'Astrophysique*, 15, 1952, p. 201.

(2) *Annales d'Astrophysique*, 2, 1939, p. 254.

tion MK) mais même de mettre en évidence des différences entre des étoiles réunies sous un même symbole (type spectral et classe de luminosité) de cette dernière classification. Cependant cette classification (λ_1, D) présente un grave défaut : à chaque point du plan (λ_1, D) correspondent deux types spectraux très nettement différents (par exemple B 3 V et F 5 III) et lorsque D tend vers son maximum ces deux types spectraux se rapprochent et tendent vers un type A plus ou moins avancé, de sorte que la distinction entre eux devient assez difficile.

Il serait donc désirable de pouvoir différencier les deux types d'étoiles que représente un même point du plan (λ_1, D) et pour cela un troisième paramètre est nécessaire.

On peut choisir comme troisième paramètre le gradient absolu de l'étoile dans une certaine région spectrale, par exemple le gradient absolu φ_b qui définit la température de couleur du spectre continu dans la région bleue-violette.

Pour les étoiles susceptibles d'être classées dans le système MK, φ_b possède, en chaque point du plan (λ_1, D), deux déterminations qui correspondent aux deux types d'étoiles représentées par ce point. Chacune de ces deux déterminations varie de façon régulière lorsque l'on se déplace dans le plan et elles tendent l'une vers l'autre lorsque D croît et se rapproche de son maximum.

Ce résultat peut s'exprimer géométriquement de la façon suivante : si l'on représente, dans l'espace à trois dimensions, une étoile par un point ayant pour coordonnées les valeurs des trois paramètres (λ_1, D, φ_b) qui la caractérisent, les étoiles de la classification MK se placent toutes sur une même surface Σ à deux nappes. La nappe la plus voisine du plan (λ_1, D) se rapporte aux étoiles des premiers types spectraux (O, B), la nappe la plus éloignée aux étoiles F et les deux nappes se raccordent dans la région où tombent les étoiles de type A.

On sait que pour les types spectraux considérés φ_b est fonction du type spectral seul et pratiquement indépendant de la classe de luminosité ([3]) de sorte que les sections de la surface par des plans perpendiculaires à l'axe des φ_b donnent en projection sur le plan (λ_1, D) la famille des courbes des figures 10 et 11 de l'article ([1]).

La considération des trois paramètres qui viennent d'être proposés pour classer les étoiles présente divers avantages importants :

([3]) Ce fait résulte de divers travaux, notamment de l'étude faite par Barbier et Chalonge (*Annales d'Astrophysique*, 4, 1941, p. 30). Les excellentes données photométriques contenues dans le récent travail de Johnson et Morgan (*Ap. J.*, 117, 1953, p. 313) permettent de le vérifier pour les types mêmes de la classification MK : la quantité B—V (qui se comporte comme φ_b) demeure pratiquement indépendante de la classe de luminosité pour les types AO (en négligeant ζ Oph qui semble un peu rougie), A2, F2; pour les autres types les données ne sont pas assez nombreuses.

1° Elle permet de classer aisément les étoiles des premiers sous-types A que les paramètres λ_1 et D ne séparaient pas sur les graphiques des figures 10 et 11 de l'article [1] : on les distingue par la valeur de φ_b.

2° Mais surtout, elle semble permettre de distinguer fort simplement les étoiles appartenant aux populations I et II.

La classification MK concerne en effet les étoiles voisines du Soleil dans la Galaxie, c'est-à-dire des étoiles appartenant aux populations I (sous-système plat des bras de la Galaxie) et nous venons de voir que leurs points figuratifs dans l'espace (λ_1, D, φ_b) se groupent sur la surface Σ définie plus haut.

Considérons maintenant des étoiles de la population II et tout d'abord RR Lyræ qui appartient à un des sous-systèmes les plus sphériques de cette population [4]. Dans un travail récent [5] A.-M. Fringant montre très clairement que dans ses types extrêmes (et, on l'a vérifié aussi : dans tous ses types intermédiaires) *RR Lyræ ne peut pas être représentée par des points de cette surface :* son gradient absolu reste nettement inférieur à celui des points de la surface qui ont mêmes valeurs de λ_1 et D c'est-à-dire que RR Lyræ est toujours plus « bleue » que l'étoile qui a même type spectral dans le système (λ_1, D).

De même, si l'on se reporte à quelques sous-naines [ces étoiles sont également membres d'un sous-système sphérique [4]] pour lesquelles λ_1, D et φ_b ont été étudiés [6], on constate, que tout comme pour RR Lyræ, leurs points figuratifs se placent hors de la surface et qu'elles sont, elles aussi, plus « bleues » que les étoiles qui ont même type spectral dans le système (λ_1, D). Il en est de même pour la sous-naine HD 19445 dont l'étude a été faite récemment à l'Institut d'Astrophysique.

Ces résultats permettent donc de penser que les étoiles de la population II sont systématiquement représentées dans le système de classification à trois paramètres que nous proposons par des points situés hors de la surface Σ : ce mode de classification serait ainsi applicable à toutes les étoiles.

RADIOASTRONOMIE. — *Sur la distribution de la brillance radioélectrique sur le Soleil à la fréquence de* 9350 Mc/s. Note de MM. **Iadine Alon**, **Jacques Arsac** et **Jean-Louis Steinberg**, présentée par M. André Danjon.

Au moyen de mesures interférométriques, on précise la distribution sur le disque solaire de la brillance radioélectrique sur 3,2 cm telle qu'elle se présente d'après les résultats des observations d'éclipses. La distribution montre un renforcement de brillance marqué sur le limbe.

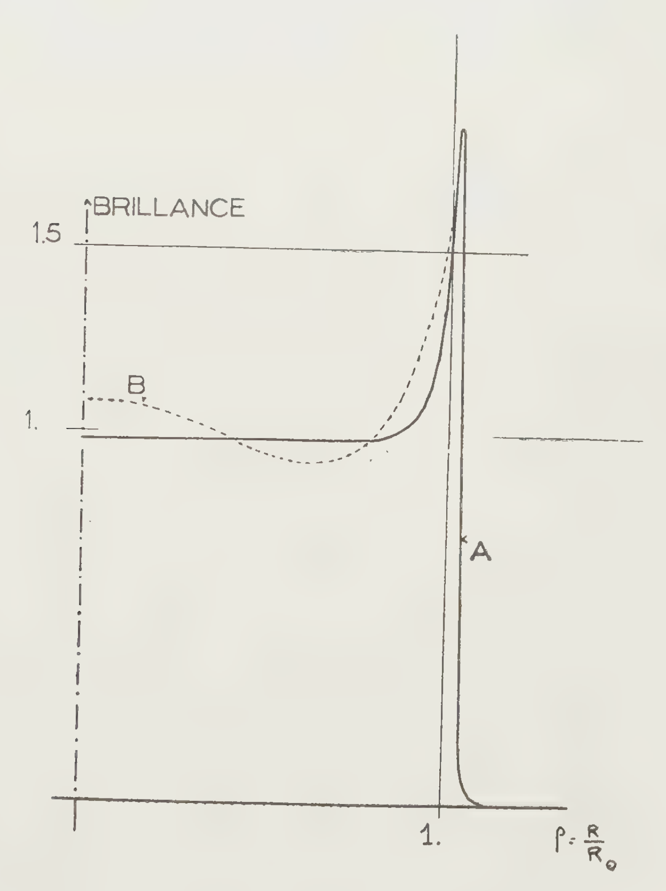
---

(4) P. P. Parenago, *Ouspekhi Astron. Naouk*, 4, 1948, p. 69.

(5) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 225.

(6) J. Berger, R. Canavaggia, D. Chalonge et A.-M. Fringant, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2079.

On sait que l'observation sur 9 350 Mc/s de l'éclipse annulaire de Soleil du 1er septembre 1951 (¹) a apporté les résultats suivants : Diamètre apparent supérieur d'environ 5 % au diamètre apparent optique. Énergie émise à l'extérieur d'un disque de rayon 0,975 R_0 égale à 16 % de l'énergie totale rayonnée. Ces résultats sont compatibles uniquement avec un renforcement de brillance sur le limbe. En effet, un disque uniforme qui fournit 16 % d'émission à la totalité aurait un rayon de 1,07 R_0, alors qu'un disque uniforme de rayon 1,04 R_0 donnerait 12 % à la totalité. Toutefois ces résultats ne permettent pas à eux seuls une détermination plus détaillée de la distribution de brillance radioélectrique sur le disque.



Des observations interférométriques du rayonnement solaire sur 9 350 Mc/s ont été effectuées pendant les six premiers mois de 1953 à Marcoussis (Seine-et-Oise). L'aérien utilise deux antennes cylindro-paraboliques d'ouverture à demi-puissance 2° dans le plan vertical, 20° dans le plan horizontal. L'orientation de la base est Est-Ouest et la distance

(¹) E.-J. Blum, J.-F. Denisse et J.-L. Steinberg, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 184-197.

entre les antennes peut être modifiée rapidement. L'énergie reçue est conduite par une ligne en guide d'onde au récepteur décrit précédemment [2]. L'élévation maxima de température d'antenne due au passage du Soleil n'est que de 50° K (1 % de la puissance de bruit due au récepteur) à cause du faible gain de l'aérien et des pertes dans le guide.

Un tel appareil peut être utilisé d'après la méthode de Stanier [3] pour mesurer la distribution de la brillance radioélectrique. On n'utilisera ici que le résultat suivant : la distance entre les antennes doit être de 125 longueurs d'onde à 1,5 longueur d'onde près pour que le signal reçu ne présente aucune variation périodique due au mouvement du Soleil dans l'aérien interférométrique : c'est la distance de disparition des franges dans l'interféromètre de Michelson appliqué à la mesure des diamètres apparents stellaires.

Dans l'hypothèse d'une distribution à symétrie circulaire, hypothèse raisonnable pour une longueur d'onde émise à aussi basse altitude dans l'atmosphère solaire, on peut préciser les points suivants :

Les résultats des observations d'éclipse de 1951 se trouvent confirmés : ce nombre de 125 longueurs d'onde n'est compatible qu'avec un renforcement de brillance sur le limbe. En effet, des disques uniformes de rayon 1,04 et 1,07 R_0 donneraient une distance de disparition des franges de 120 et 117 longueurs d'onde respectivement, ce qui n'est pas compatible avec la précision des mesures.

Le résultat cité permet de préciser dans une certaine mesure la distribution de la brillance à l'intérieur et au voisinage de l'anneau brillant :

a. Si l'on suppose une croissance uniforme de la brillance à partir du centre du disque, on est conduit au modèle A de la figure qui est compatible avec nos résultats d'éclipse et avec ceux de Hagen, Haddock et Reber [4]. Ce modèle présente cependant un anneau plus étroit que celui qui est prévu par les différentes théories [5], [6].

b. On doit noter que les résultats interférométriques et d'éclipse sont toutefois également compatibles avec la distribution B qui présente un maximum secondaire de brillance au centre du disque.

Des mesures ultérieures utilisant des distances plus grandes entre antennes permettront seules de faire un choix entre ces deux types de modèles.

([2]) J. Arsac, E.-J. Blum, J.-H. Lestel et J.-L. Steinberg, *Onde électrique* (à paraître en octobre 1953).

([3]) *Nature* (Londres), **165**, 1950, p. 354.

([4]) *Sky and Telescope*, **10**, 1951, p. 5.

([5]) J.-F. Denisse, *Ann. Astrophys.*, **13**, 1950, p. 185.

([6]) J.-P. Hagen, *Astr. J.*, **54**, 1949, p. 547-566.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — V. *Couplage spin-orbite dans des espaces riemanniens.* Note (*) de M. **Jules Géhéniau** et M[lle] **Claudine Liesse**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les espaces riemanniens à symétrie sphérique, l'équation de quantification de l'énergie d'un corpuscule de spin 1/2 possède un terme de couplage spin-orbite, même à l'approximation non relativiste. On pourrait y voir l'origine du fort couplage spin-orbite des particules dans les noyaux.

I. *Corpuscule de spin 1/2 dans un espace-temps riemannien.* — Le champ spinoriel ψ est défini en chaque point par ses composantes $\psi_\rho(\rho=1, 2, 3, 4)$ dans un repère orthonormal déterminé par les quatre vecteurs-unités de base de composantes contravariantes e_α^k :

$$a_{kl}\, e_\alpha^k\, e_\beta^l = a_{\alpha\beta}, \tag{1}$$

où a_{kl} est le tenseur métrique et $a_{\alpha\beta}$ égal 1 si $\alpha=\beta$ et zéro si $\alpha\neq\beta$. L'équation de Dirac

$$(\gamma^k\,\mathrm{D}_k + mc)\psi = 0 \tag{2}$$

a la même forme que dans l'espace-temps de Minkowsky. Mais

$$\mathrm{D}_k\psi = \left(\partial_k - \frac{1}{2}\Omega_k\right)\psi \tag{3}$$

est la dérivée covariante du spineur ψ par rapport à x^k; $x^4 = ict$. On a

$$2\,\Omega_k = \gamma^\alpha\gamma^\beta\omega_{\alpha\beta k}, \tag{4}$$

$$2\,\omega_{\alpha\beta k} = \partial_k e_\alpha^m\, e_{\beta m} - e_{\alpha m}\,\partial_k e_\beta^m + \partial_\alpha\, a_{km}\, e_\beta^m - \partial_\beta\, a_{km}\, e_\alpha^m, \tag{5}$$

$$\gamma^k = e_\alpha^k\gamma^\alpha, \qquad \partial_\alpha = e_\alpha^k\partial_k. \tag{6}$$

Les γ^α forment un système de matrices de Dirac. Noter que γ^k représente un tenseur de même variance que le produit $\mathrm{B}^k\psi_\rho\chi^\sigma$ où B est un vecteur et χ un spineur de variance opposée à ψ; il en résulte que ses dérivées covariantes sont nulles.

En multipliant (1) à gauche par $\gamma^l\mathrm{D}_l$ on obtient des équations du second ordre que l'on peut écrire

$$\left\{\begin{aligned} &(a^{kl}\mathrm{D}_k\mathrm{D}_l - m^2c^2)\psi - \mathrm{A}\psi = 0,\\ &8\,\mathrm{A} = [2(\partial_k\Omega_l - \partial_l\Omega_k) - \Omega_k\Omega_l + \Omega_l\Omega_k]\gamma^k\gamma^l, \end{aligned}\right. \tag{7}$$

$$\mathrm{D}_k\mathrm{D}_l\psi = \partial_k\mathrm{D}_l\psi - \Gamma_{kl}^m\mathrm{D}_m\psi - \frac{1}{2}\Omega_k\mathrm{D}_l\psi, \tag{8}$$

où Γ_{kl}^m sont les accolades de Christoffel.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

2. *Approximation non relativiste.* — Nous ne ferons cette approximation que dans l'espace-temps à symétrie spatiale sphérique; le carré de l'intervalle élémentaire peut s'écrire, en coordonnées polaires,

$$ds^2 = \rho^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + f(\rho)\, d\rho^2 + \left(1 + \frac{2V}{mc^2}\right)(dx^4)^2. \tag{9}$$

L'équation de quantification de l'énergie s'obtient en portant

$$\psi = u(\theta, \varphi, \rho) \exp - i(E + mc^2)t$$

dans (7) et en faisant tendre c vers l'infini. Pour faire apparaître le terme de couplage spin-orbite sous sa forme habituelle, il faut choisir les repères orthonormaux de manière qu'ils soient tous parallèles entre eux quand $V(\rho)$ est nul et f égal à 1. Alors, à l'approximation indiquée, (7) donne

$$\left\{ \Delta + 2m(E - V) + \frac{w}{\rho^2}(\Lambda + 1) - \frac{f'}{2\rho f^2} \right\} \psi = 0, \tag{10}$$

où

$$f' = \frac{df}{d\rho}, \qquad \Lambda = L_1\sigma^1 + L_2\sigma^2 + L_3\sigma^3, \qquad w = -1 + \frac{1}{\sqrt{f}}, \tag{11}$$

L_1, L_2, L_3 sont les composantes de l'opérateur de moment d'impulsion et σ^1, σ^2, σ^3 sont les matrices de Pauli; seules, les deux « grandes » composantes ψ_3, ψ_4 sont à retenir à l'approximation non relativiste.

$$\Delta = \frac{1}{\rho^2\sqrt{f}}\partial_\rho \frac{\rho^2}{\sqrt{f}}\partial\rho - \frac{L^2}{\rho^2} \tag{12}$$

Remarque. — Si l'on était parti de l'équation de Schrödinger-Pauli

$$-D^p D_p \psi = 2m(E - V)\psi \qquad (p = 1, 2, 3) \tag{13}$$

dans l'espace riemannien dont le carré de l'intervalle élémentaire est

$$\rho^2(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + f\, d\rho^2, \tag{14}$$

on aurait obtenu, au lieu de (10),

$$\left\{ \Delta + 2m(E - V) + \frac{w}{\rho^2}\Lambda - \frac{w^2}{2\rho^2} \right\} \psi = 0. \tag{15}$$

La différence entre (10) et (15) provient du terme $A\psi$.

3. Les équations de quantification de l'énergie écrites ci-dessus possèdent un terme de couplage spin-orbite lorsque w n'est pas nul. Comme cela a été indiqué, ([1]), on pourrait utiliser cette propriété dans la théorie des couches nucléaires, en reliant la métrique de l'espace ou de l'espace-temps dans le noyau et dans son voisinage à la distribution de matière nucléaire, par des équations analogues à celles utilisées en Relativité générale.

([1]) J. Géhéniau, *Colloque sur les Théories des particules*, Bruxelles, 15-17 avril 1953.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le potentiel des trois corps.* Note (*) de MM. **Maurice Jean** et **Jean Ratier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous rapportons dans cette Note quelques résultats obtenus sur le potentiel des trois corps dans le cadre de la théorie symétrique de charge du méson pseudo-scalaire [avec couplage en γ_5 (1)]. Nous ne nous sommes intéressés qu'à l'approximation statique en utilisant une méthode du type « adiabatique » qui, à l'approximation considérée, donne les mêmes résultats que la méthode de Tamm-Dancoff. Le potentiel est déduit de la matrice S, calculée à l'aide du formalisme de Feyman-Dyson. A un ordre donné n, le potentiel $V_3^{(n)}$ s'exprime en fonction du terme $S^{(n)}$ de la matrice de diffusion de trois nucléons par la relation

$$(1)\qquad \langle p_1 p_2 p_3 \mid S^{(n)} - S_B^{(n)} \mid p'_1 p'_2 p'_3 \rangle = -2\pi i\,\delta(E_0 - E'_0)\langle p_1 p_2 p_3 \mid V_3^{(n)} \mid p'_3 p'_3 p'_3 \rangle,$$

où $S_B^{(n)}$ représente la contribution des approximations de Born des potentiels d'ordres inférieurs à n. Les impulsions initiales et finales des nucléons sont respectivement désignées par p' et p ; E'_0 et E_0 sont les énergies initiale et finale des trois particules considérées comme libres.

La première contribution à V_3, dans un développement par rapport à la constante de couplage $G/\sqrt{4\pi}$, apparaît au quatrième ordre. A l'approximation statique les termes se classent suivant les puissances du paramètre $\mu/2M \approx 0,12$. On obtient ainsi dans l'espace des coordonnées :

$$(2)\quad V_3^{(4)} = \sum -2\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^2\left(\frac{\mu}{2M}\right)^3 \vec{\tau}^{(1)}.\vec{\tau}^{(2)}\left(\vec{\sigma}^{(1)}.\vec{n}_{31}\right)\left(\vec{\sigma}^{(2)}.\vec{n}_{23}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{31}}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{23}}\right)\frac{e^{-\mu(r_{31}+r_{23})}}{\mu r_{31} r_{23}}$$

qui correspond à des états virtuels contenant une paire de nucléons. Les indices 1, 2 et 3 sont associés aux coordonnées des trois particules, $\vec{n}_{ij}$ est le vecteur unitaire du vecteur $\vec{r}_{ij}$, et les masses du nucléon et du méson sont désignées respectivement par M et μ (unités $\hbar = c = 1$). La somme Σ_c porte sur les permutations circulaires des indices 1, 2 et 3. Les états virtuels sans paire de nucléons donnent une contribution en $(\mu/2M)^4$.

Au sixième ordre on isole facilement dans le premier membre de (1) un terme qui correspond à l'existence de trois paires virtuelles :

$$(3)\qquad V_3^{(6)} = 24\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^3\left(\frac{\mu}{2M}\right)^3 \frac{1}{\pi}\,\frac{K_1[\mu(r_{12}+r_{31}+r_{23})]}{\mu^2 r_{12} r_{31} r_{23}},$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

(1) Une étude similaire a été effectuée récemment par S. D. Drell, K. Huang et V. F. Weisskopf, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **28**, n° 3, 1953, p. 26 et dans le cas d'un champ scalaire par G. Wentzel, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 684.

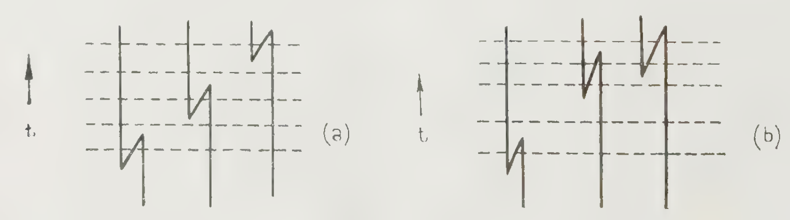
où K_1 est la fonction de Hankel d'ordre 1 d'argument imaginaire. Il est à noter que ce potentiel est indépendant de charge et de spin et toujours répulsif. La seconde approximation serait en $(\mu/2M)^5$ (2). Au même ordre $(\text{en } G/\sqrt{4\pi})$ la seule contribution en $(\mu/2M)^4$ provient des états virtuels à deux paires. Elle a pour expression

$$(4)\qquad V_3^{(6)'}=\sum 12\left(\frac{G^2}{4\pi}\right)^3\left(\frac{\mu}{2M}\right)^4(\vec{n}_{31}.\vec{n}_{23})\left(1+\frac{1}{\mu r_{31}}\right)\left(1+\frac{1}{\mu r_{23}}\right)\frac{e^{-\mu(r_{12}+r_{31}+r_{23})}}{\mu^2 r_{12} r_{31} r_{23}}.$$

Dans l'état actuel de la théorie des champs il est difficile de discuter l'importance relative des expressions ci-dessus. Si l'on adopte des hypothèses analogues à celles utilisées pour le potentiel des deux corps (3), on est conduit à admettre que le terme principal est $V_3^{(6)}$, les deux autres, $V_3^{(4)}$ et $V_3^{(6)}$ étant du même ordre, et environ dix fois plus petits que $V_3^{(6)}$, si l'on choisit pour $G^2/4\pi$ une valeur voisine de 10. D'autre part, si l'on utilise l'hypothèse du « hard core » (4), (3) on peut penser qu'en raison de la diminution de la portée des forces quand l'ordre $(\text{par rapport à } G/\sqrt{4\pi})$ augmente, les termes d'ordres supérieurs deviendront négligeables. Cependant il est à craindre que la croissance rapide du nombre de « graphs » aux ordres élevés ne rende les éléments de matrice correspondants non négligeables, même dans la région non relativiste, comme cela semble être le cas pour le potentiel des deux corps (5). De plus, il faut noter que les expressions que nous avons données ne proviennent que des termes non divergents de la matrice S. Il se peut que, comme de récentes recherches paraissent l'indiquer (6), les corrections radiatives modifient assez profondément l'importance relative des différents termes du potentiel et en particulier atténuent l'effet des contributions d'ordres supérieurs. Toutefois, malgré l'incertitude des résultats tirés actuellement de la théorie du champ

---

(2) Dans le cas de trois paires virtuelles il n'existe pas de terme en $(\mu/2M)^4$. Ceci s'interprète dans la méthode de perturbation non covariante comme résultant de la



compensation de la seconde approximation (en $\mu/2M$) du « graph » (*a*) et de la première approximation des « graphs » du type (*b*).

(3) M. Lévy, *Phys Rev.*, 88, 1952, p. 725.

(4) R. Jastrow, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 209.

(5) A. Klein, *Bull. Ann. Phys. Soc.*, 28, n° 3, 1953, p. 36.

(6) G. Wentzel, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 802; M. A. Brueckner, M. Gell-Mann, M. Goldberger, *Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 476.

mésique, il semble que ces expressions peuvent être intéressantes pour comparer les contributions relatives des forces doubles et triples et pour servir de guide à une étude semi-phénoménologique du problème du triton par exemple.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Contribution au calcul variationnel des polarisabilités moléculaires.* Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **Jean Régnier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La difficulté essentielle du calcul réside dans l'évaluation précise de l'énergie. On peut introduire une relation opérationnelle, qui suggère une certaine forme de la fonction d'état perturbée pour laquelle cette évaluation est notablement facilitée.

Étant donné un atome ou molécule possédant ν électrons, et régie au repos par un hamiltonnien H, on peut aisément vérifier la relation suivante, valable pour l'une quelconque des trois coordonnées, soit x pour fixer les idées :

(1) $$H\sum_{r=1}^{\nu} x_r = \sum_{r=1}^{\nu} x_r H - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\sum_{r=1}^{\nu}\frac{\partial}{\partial x_r}.$$

Pour simplifier l'écriture, nous introduirons les notations suivantes :

(2) $$\sum_{r=1}^{\nu} x_k = X; \qquad \sum_{r=1}^{\nu}\frac{\partial}{\partial x_r} = D.$$

On vérifie immédiatement la relation suivante, écrite en désignant par ψ une fonction quelconque :

$$DX\psi = XD\psi + \nu\psi,$$

soit encore, dans le langage des opérateurs :

(3) $$DX = XD + \nu.$$

Avec ces mêmes notations, la relation (1) s'écrit :

(4) $$HX = XH - \frac{h^2}{4\pi^2 m} D.$$

Multiplions la relation (4) par X, ce qui peut se faire soit par la droite, soit par la gauche. La comparaison des deux relations donne, en tenant compte de (3) :

$$HX^2 = X^2 H - \frac{h^2}{4\pi^2 m}(2XD + \nu).$$

(*) Séance du 20 juillet 1953.

En opérant de proche en proche, on obtient, la relation suivante, qui se démontre sans difficulté par voie de récurrence :

$$(5) \qquad HX^n = X^n H - \frac{h^2}{4\pi^2 m}\left[n X^{n-1} D + \frac{\nu n(n-1)}{2} X^{n-2} \right].$$

L'intérêt d'une telle relation est de permettre une évaluation aisée de l'énergie moyenne dans un état représenté par la fonction :

$$\psi = \psi_0 p(x_1, \ldots, x).$$

où ψ_0 désigne une fonction propre de H appartenant à la valeur propre E_0, et $p(x)$, un polynome quelconque. Pour le montrer, nous considérons les deux fonctions :

$$\psi_l = C_l X^l \psi_0; \qquad \psi_n = C_n X^n \psi_0$$

Les deux constantes de normation C_l et C_n s'expriment en fonction d'une intégrale que nous écrivons en nous limitant au cas de fonctions réelles

$$K_r = \int X^r \psi_0^2 \, d\tau, \qquad \text{soit} \quad C_l^2 = \frac{1}{K_{2l}}, \qquad C_n^2 = \frac{1}{K_{2n}}.$$

Ces notations étant posées, le calcul de $E_{l,n} = (\psi_l, H\psi_n)$, s'effectue sans difficulté, compte tenu de (5), et en effectuant une intégration par parties, qui fait apparaître une intégrale de surface égale à zéro. Il vient en définitive :

$$(K_{2l} K_{2n})^{\frac{1}{2}} E_{l,n} = K_{(l+n)} E_0 + \frac{h^2 l n \nu}{8\pi^2 m} K_{(l+n-2)}$$

Le calcul de $E_{l,n}$ s'effectue donc rigoureusement, au moyen d'intégrations relativement simples. La méthode est particulièrement adaptée à la détermination variationnelle de la polarisabilité d'un atome ou molécule, qui revient à déterminer l'énergie correspondant à un nouvel hamiltonien de la forme : $H - \lambda e \sum_{r=1}^{\nu} x_r$, ce qui suggère l'emploi de fonctions de perturbation de la forme que nous venons d'étudier. La méthode s'est révélée fructueuse dans le cas de la polarisabilité des électrons π de C_2H_4. Il est vraisemblable que son intérêt dépasse cette application particulière.

ÉLECTRICITÉ. — *Décharges électriques entre surfaces métalliques dans un gaz raréfié.* Note (*) de M. **Robert Arnal**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On sait qu'il se produit entre des surfaces métalliques non dégazées de faibles décharges électriques précédant l'apparition des arcs et des étin-

(*) Séance du 20 juillet 1953.

celles [1]. Ces décharges, au nombre de plusieurs par seconde, s'établissent vers 40 000 V pour une distance de 3 mm; cette tension dépend peu du matériau utilisé, des conditions de surface et de la distance inter-électrodes. Elles cessent temporairement lors d'une diminution de la tension ou d'une augmentation de la pression (formation). La quantité d'électricité mise en jeu par chacune d'elles (de l'ordre de 10^{-8} coulomb) dépend des conditions de surface de l'anode; elle est fonction de la tension, de la distance inter-électrodes et de la pression [2].

Nous avons observé que ces décharges provoquent une attaque superficielle (particulièrement sensible sur le cuivre) qui permet de les localiser. En particulier les impacts des particules électrisées de haute énergie semblent sensibiliser la surface du cuivre qui, si on l'expose à l'air ensuite, s'oxyde pendant une quinzaine de jours. Il apparaît alors des couleurs d'interférence, dont le changement témoigne de l'évolution très lente de ce phénomène.

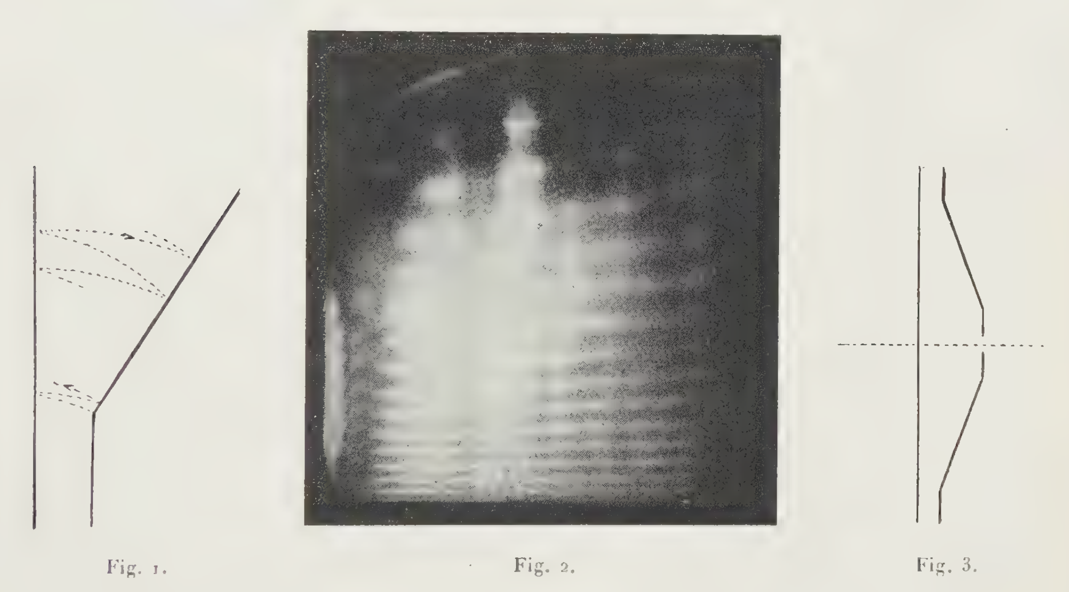


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Schéma de l'espace inter-électrode dont la figure 2 montre l'aspect de la cathode avec les ordres successifs d'impact.

Fig. 3. — Coupe de l'espace inter-électrodes utilisé comme source d'ions.

Une forme particulière d'électrodes (plans parallèles puis dièdre, *fig.* 1) a montré que ces décharges étaient constituées par un échange de particules électrisées, circulant de surface à surface, en des faisceaux nettement limités. Cette géométrie angulaire permet alors de contrôler que l'émission de champ est localisée à l'arête du dièdre lorsque cette arête est cathode; de plus on

(1) F. Bertein, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 64.

(2) Anxionnat, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, novembre 1952.

observe nettement la séparation des zones d'impact et de reproduction d'ordres successifs (*fig.* 2). Ces faits s'expliquent bien dans le schéma suivant : des électrons primaires produits sans doute par émission froide, sur l'arête, provoquent une émission secondaire d'ions qui à leur tour libèrent une émission secondaire d'électrons et d'ions négatifs. L'intensité des ordres successifs s'accroît : le rapport des quantités d'électricité d'un ordre au suivant n'est que légèrement supérieur à 1. Ceci explique que le phénomène se propage sans prendre toutefois une allure catastrophique, ce qui conduirait à une étincelle.

Nous avons pu appliquer cette théorie à produire une analyse des masses des particules grâce à la géométrie conique, de révolution, dont la coupe est représentée sur la figure 3. L'initiation a lieu dans la zone périphérique et les cascades convergent vers le centre en se multipliant. On obtient ainsi une source ayant une intensité suffisante pour permettre de focaliser sur un écran fluorescent le faisceau par une lentille électrostatique avant de le dévier par un champ magnétique. L'analyse de masse des particules négatives a révélé la présence d'électrons et d'ions négatifs H^-, C^-, O^- et de trois autres plus lourds. De même les particules positives sont constituées d'ions H^+, H_2^+, H_3^+, CO^+; H^+ et H^- dominent de loin par leur abondance. Les mêmes spectres ont été obtenus avec différents métaux, ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un phénomène d'adsorption.

Ce mécanisme explique aussi pourquoi les isolants portant l'électrode centrale d'une lentille de microscope électrostatique, bien qu'ils ne soient pas en vue des zones initiatrices, sont bombardés pendant qu'ils soutiennent la tension et l'on s'explique qu'ils perdent rapidement leurs qualités diélectriques. On évitera cette dégradation en réalisant un blindage local ou un profil convenable des électrodes de manière à ce que les cascades n'arrivent pas sur elles. On peut ainsi gagner, dans la tenue en tension des lentilles, 20000 V d'une manière permanente et même plus si l'on n'a besoin que d'une disparition temporaire de ces décharges pour réaliser par exemple une photographie (formation éphémère à la suite d'une légère diminution de la tension ou d'une augmentation de la pression).

SEMI-CONDUCTEURS. — *Sur la préparation et les propriétés d'arséniures semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **François Gans**, **Jean Lagrenaudie** et **Paul Seguin**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'importance prise au cours de ces dernières années par le silicium et le germanium dans leurs emplois comme semi-conducteurs incite à chercher des corps jouissant de propriétés analogues. Il est particulièrement intéressant à ce point de vue d'étudier les propriétés des composés binaires

(*) Séance du 15 juillet 1953.

de la forme AB, A étant un élément de la troisième colonne et B de la cinquième colonne de la classification périodique.

Récemment Welker (1) et à sa suite divers auteurs américains ont rendu compte de résultats expérimentaux obtenus sur des combinaisons de ce type qui peuvent être obtenues directement par fusion des constituants, telles que les antimoniures d'aluminium SbAl et d'indium SbIn et plus récemment de gallium SbGa; nous avons préparé nous-mêmes ce dernier corps et trouvé qu'il possède, en effet, d'intéressantes propriétés semi-conductrices.

Les arséniures ou phosphures correspondants ont été encore peu étudiés. Cela tient sans doute au fait que ces composés sont particulièrement difficiles à préparer en ce cas, en raison de la faible réactivité à basse température des éléments à combiner et de la volatilité de l'arsenic et du phosphore à température élevée.

Notre attention s'est portée plus spécialement sur les arséniures de gallium et d'indium. Le premier de ces corps a été préparé avec beaucoup de difficultés et, semble-t-il, seulement sous forme microcristalline par Goldschmidt (2), selon une voie indirecte. L'arséniure d'indium a été préparé également avec beaucoup de difficulté par Iandelli (3).

Nous avons obtenu facilement ces deux combinaisons sous une forme macrocristalline par le procédé suivant proposé par l'un de nous (4) :

Les éléments constituants sont placés dans l'extrémité A d'un tube scellé T en quartz où l'on a fait le vide. Le tube T est placé dans un four électrique en deux parties dont le chauffage est réglé respectivement par deux thermocouples en contact avec les extrémités A et B du tube T. La température est portée à environ 1050° au voisinage de A, alors que l'extrémité B est maintenue aux environs de 610°, point de sublimation de l'arsenic sous la pression atmosphérique.

Dans ces conditions la majeure partie de l'arsenic se condensait en B au début de l'opération, mais en maintenant dans le tube T une pression de vapeur de l'ordre de la pression atmosphérique; supprimant ainsi les risques d'écrasement et surtout d'éclatement, en particulier à l'extrémité A. La réaction se poursuivait en A, et d'autant mieux que la température y était plus élevée, l'arsenic distillant ainsi de B vers A. Elle durait de l'ordre de 24 h pour des masses de l'ordre du gramme. Au refroidissement

---

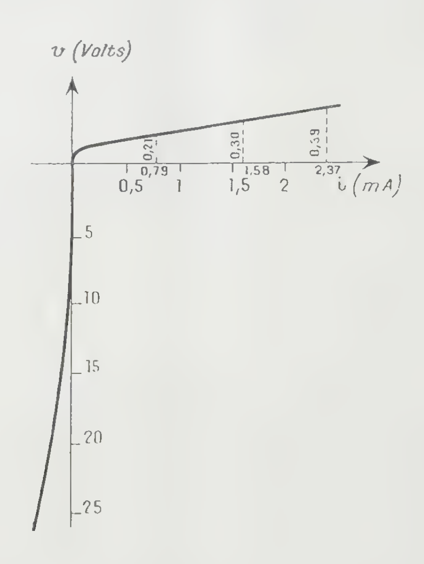
(1) *Naturforschung*, 1952, p. 744; 1953, p. 248.

(2) *Skrifter utgitt av det Norske Videnskaps Akademi i Oslo-I, Matematisk, Naturvidenskapelig Klasse*, 1926, n° 8.

(3) *Gazzeta Chimica Italiana*, 71, 1941, p. 58.

(4) Cette préparation a été décrite dans un pli cacheté déposé le 19 février 1953 à la Société chimique de France.

on obtenait les arséniures cherchés sous forme de masses macrocristallines, d'aspect rappelant de très près celui du silicium pour l'arséniure de gallium, de teinte plus foncée pour l'arséniure d'indium. Dans les premiers essais, la réaction était incomplète et l'analyse chimique indiquait un excès de l'ordre de 5 % de métal non combiné. D'après les examens aux rayons X



de ces échantillons [5], le métal en excès semblerait en grande partie constituer une phase distincte dans le cas de l'arséniure de gallium et être dissout dans le réseau dans le cas de l'arséniure d'indium. On a pu rendre la réaction plus complète en broyant les corps obtenus et en recommençant l'opération avec une quantité calculée d'arsenic.

Une première étude physique de certains des échantillons préparés a montré qu'ils possédaient un pouvoir thermoélectrique, de type *n*, faible pour l'arséniure de gallium, plus important pour celui d'indium.

Les propriétés rectifiantes observées sur l'arséniure de gallium paraissent très remarquables, compte tenu du faible degré de pureté de l'échantillon observé. La courbe de la figure 1 en donne une idée. L'échantillon observé a pu redresser 20 à 25 V, le sens du redressement correspondant au type *n*, conformément à l'observation précédente. On a toutefois pu observer, mais de façon beaucoup moins nette, sur un autre échantillon, un pouvoir redresseur de type *p*, ce qui montre la souplesse de la méthode de préparation.

On a également observé la photoconductivité de l'arséniure de gallium en l'éclairant par un faisceau lumineux provenant d'un arc au charbon,

---

(5) Les spectres ont été relevés au laboratoire de M. Guinier au Conservatoire National des Arts et Métiers.

et haché par un secteur tournant avec une fréquence de l'ordre de 500 Hz. On a trouvé un seuil de photoconductivité net voisin de 1,1 μ, ce qui correspond à une bande interdite de 1,1 eV environ, valeur voisine de celle que possède le silicium, corps avec lequel l'arséniure de gallium paraît présenter de grandes analogies. L'étude de la conductivité de l'arséniure de gallium en fonction de la température a confirmé la valeur de 1,1 eV environ, pour la conduction intrinsèque, avec divers niveaux d'impuretés.

MAGNÉTISME. — *Détermination par les rayons X de la magnétostriction des oxydes mixtes de fer et de cobalt.* Note de MM. **Charles Guillaud** et **Max Sage**, présentée par M. Albert Portevin.

L'oxyde mixte de fer et de cobalt de formule 0,56 Fe_2O_3 — 0,44 CoO, caractérisé par un champ coercitif élevé, a été étudié par les rayons X à basse température. On a pu mettre en évidence, sous les réserves indiquées dans le texte, un coefficient d'asymétrie $\Delta = (c/a) - 1$ de -740.10^{-6} à 300°K et de -1450.10^{-6} à 130°K.

Dans une Communication précédente les principales propriétés magnétiques des oxydes mixtes de fer et de cobalt ont été données [1]. Nous avons complété ces recherches en étudiant de façon plus précise, aux rayons X, l'effet de leur orientation par un champ magnétique, et plus spécialement l'influence de la température.

Parmi les oxydes mixtes possibles, nous avons choisi ceux de composition 0,56 Fe_2O_3 — 0,44 CoO à cause de la valeur particulièrement élevée de leur champ coercitif.

Nous avions déjà mis en évidence la relation entre la magnétostriction λ et le champ coercitif H_c; le tableau, relatif à un matériau non orienté, précise ces propriétés.

T (°C).	$\lambda.10^6$.	H_c (Oe).
+ 20	— 110	2050
— 80	— 190	3100
— 196	— 270	6300

Un champ magnétique appliqué à une température proche de 250° C confère aux oxydes mixtes une direction privilégiée. Suivant cette direction le magnétisme rémanent atteint 80 % du magnétisme à saturation, alors qu'il ne dépasse pas 50 % à l'état non orienté.

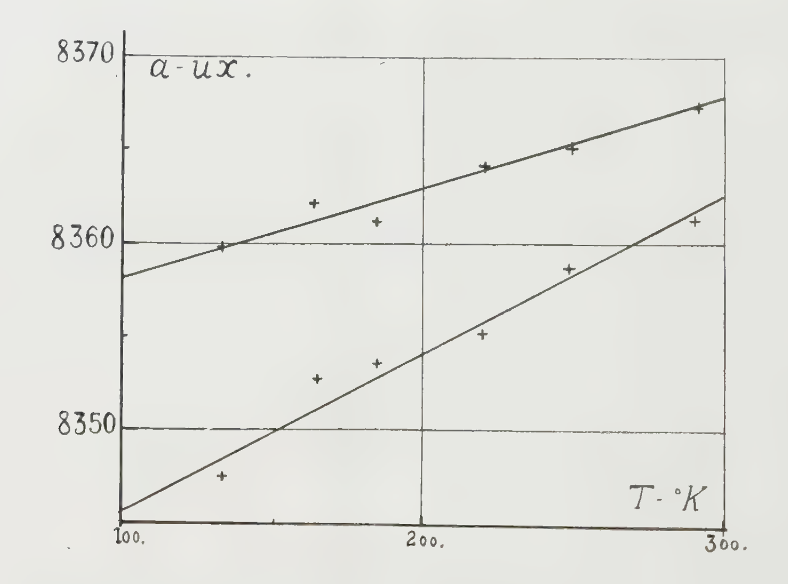
L'étude aux rayons X a été exécutée de la manière suivante : nous avons utilisé les rayons en retour produits par la réflexion du rayonnement Kβ du chrome sur les plans (800), sous grand angle de Bragg (85°); les mesures ont

(1) Ch. Guillaud, *Rev. Mod. Phys.*, 25, n° 1, 1953, p. 64-74.

été répétées en portant l'échantillon à différentes températures, comprises entre 300° K et 130° K. La structure cristalline de ces oxydes est du type spinelle; l'arête *a* de la maille vaut 8365 U.X; dans les conditions de nos expériences, nous pouvons calculer cette arête avec une précision d'environ 1/20 000ᵉ.

Nous avons choisi la raie Kβ du chrome au lieu de la raie Kα du fer, dont la précision est supérieure (angle de Bragg de 88° environ) car celle-ci se réfléchit sous le même angle sur les plans d'indices 751 et 555. Ceci présente des inconvénients : la magnétostriction se traduisant par un petit écart de la structure par rapport au cube parfait, la présence de deux systèmes de plans réfléchissants risque de compliquer les diagrammes; de plus, ces plans étant inclinés par rapport aux axes de facile aimantation [100], seront moins sensible que les plans (100) à la déformation de la maille.

Nos échantillons étaient cubiques, de 4 mm de côté. A l'état orienté, la direction privilégiée était perpendiculaire à une face. On pouvait ainsi faire des mesures suivant la direction de facile aimantation, ou suivant une direction perpendiculaire, en plaçant successivement l'axe du pinceau de rayons X parallèle puis perpendiculaire à la direction privilégiée.



Nous pouvons résumer nos résultats de la façon suivante :

a. Dans le cas d'un matériau non orienté et dans la limite des erreurs, aucune différence de maille n'a pu être mise en évidence entre les six faces du cube.

b. Par contre, si l'échantillon est orienté, on constate qu'il existe une très légère différence entre l'arête mesurée parallèlement, et celle mesurée perpendiculairement à la direction privilégiée; cette différence se traduit par un déplacement des raies de diffraction, visible seulement sur la raie (800) en

raison de sa sensibilité, effet de la légère variation de l'équidistance des plans correspondants.

La seule explication compatible avec les résultats fournis par les rayons X, et les propriétés magnétiques, est d'admettre que ce matériau se présente sous la forme d'un polycristal quadratique dans lequel l'axe c de chaque cristal élémentaire est, parmi les axes de facile aimantation, le plus voisin de la direction d'orientation.

La figure rassemble les résultats expérimentaux.

Dans cette hypothèse, la droite supérieure représenterait a et la droite inférieure c. On voit ainsi que la valeur de l'expression $\Delta=(c/a)-1$ qui donne la contraction par rapport à la symétrie cubique parfaite, atteint -740.10^{-6} vers 300° K et -1450.10^{-6} vers 130° K.

Bozorth et Walker ([2]) ont mesuré mécaniquement la magnétostriction d'un monocristal d'oxyde mixte de fer et de cobalt de composition voisine, et les valeurs numériques qu'ils ont publiées montrent que leur échantillon possède un Δ voisin de -775.10^{-6}.

Enfin l'extrapolation des droites de la figure 1, que nous espérons confirmer par une nouvelle série de mesures, permet de penser qu'elles se coupent vers 500° K, soit sensiblement la température optima d'orientation.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques considérations sur la perturbation par un gaz comprimé du spectre de vibration-rotation d'une molécule polaire.* Note de MM. **Louis Galatry**, **Boris Vodar** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On considère l'effet sur la molécule polaire active, du champ « en retour » créé par les dipoles induits dans le gaz perturbateur. Un champ « en retour » indépendant de la rotation de la molécule perturbée pourrait expliquer l'apparition d'une branche Q.

Le spectre d'absorption infrarouge d'une molécule diatomique dissymétrique portant un moment dipolaire M est déterminé par le carré du module de l'intégrale

$$a_{12}=\int \psi_1^* \mathrm{M} \psi_2 \, d\tau. \tag{1}$$

A la pression normale, comme on néglige les interactions moléculaires, les fonctions ψ sont les fonctions d'onde habituelles de vibration-rotation et M se réduit au moment dipolaire permanent m de la molécule. Lorsque la pression augmente, ces interactions ne sont plus négligeables et les modifications de l'allure du spectre sont conditionnées par celles que la compression entraîne

([2]) *Phys. Rev.*, 88, n° 5, 1952, p. 1209.

pour ψ et m. On observe en fait l'apparition d'un maximun central dont l'intensité varie avec le gaz compresseur [1].

Considérons la molécule, ClH par exemple, comme un rotateur sphérique repéré par les angles θ et φ ($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, quand la molécule n'est pas perturbée). Pour tenir compte de la compression qui entraîne une gêne dans la rotation, on pourrait modifier ψ en l'annulant pour $\theta = \theta_0$ [2], mais cela entraîne un déplacement des niveaux qui devrait étaler ou déplacer le spectre vers les grands nombres d'onde. Ce fait ne paraît pas observable dans les résultats expérimentaux [1]. On pourrait utiliser des conditions restrictives du type : $\theta_0 \leq \theta \leq \pi - \theta_0$; par exemple la perturbation limite $\theta_0 = \pi/2$. (rotateur à axe fixe). Dans la suite nous supposons toutefois que la fonction d'onde de rotation $\psi_J = 1/\sqrt{2\pi} e^{iJ\varphi}$ n'est pas perturbée par la compression.

D'autre part, au moment m de ClH va se superposer, lors de la compression, un moment p_1 induit par le champ des molécules voisines polarisées par m (p_1 comprendra aussi, avec N_2, l'effet des moments quadrupolaires). Si la configuration des molécules voisines d'une molécule de ClH possédait une symétrie rigoureusement sphérique, le moment p_1 serait constamment aligné sur m et en phase avec lui et son action ne ferait qu'augmenter l'intensité des raies précédemment permises ($\Delta J = \pm 1$) [3]. Mais aux densités utilisées (400 amagats), la distance moyenne des molécules (4,5 Å) est encore trop grande pour que l'on puisse garder sans restrictions cette vue statistique. La molécule étant encore soumise à des chocs, la symétrie invoquée plus haut n'est plus rigoureuse. On peut donc considérer qu'au moment p_1 du type précédent s'ajoutera un moment p_2, surtout important au moment d'un choc, dont la direction et la grandeur dépendront de l'état de mouvement de l'ensemble des molécules de gaz étranger. On peut assimiler p_2 à un moment induit par un champ extérieur, ce qui entraîne pour lui, d'après un résultat dû à Condon [4], des règles de sélection du type Raman ($\Delta J = 0, \pm 2$). L'intégrale (1) s'écrit alors

$$a_{12} = \int \psi_1^* (m + p_1) \psi_2 \, d\tau + \int \psi_1^* p_2 \psi_2 \, d\tau. \tag{2}$$

D'après ce qui précède, ces deux intégrales ne sont jamais non nulles ensembles ; il en résulte que le spectre total sera la simple superposition des spectres relatifs à chacune d'elles ; le spectre de la première intégrale de (2) est composé de deux branches P et R séparées par une distance moitié de celle qui intervient avec le rotateur libre. De plus, le $J^{\text{ième}}$ état de rotation perd sa dégénérescence, ce qui entraîne que l'enveloppe des branches P et R a ses maxima sur les raies $J = \pm 1$

(1) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1481.

(2) A. Sommerfeld et H. Hartmann, *Ann. der Phys.*, **37**, 1940, p. 333.

(3) H. L. Welsh, P. E. Pashler et A. F. Dunn, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 340.

(4) *Phys. Rev.*, **41**, 1932, p. 759.

au lieu de $J = \pm 3$; ces effets tendent tous les deux à combler le maximum central de la bande, ce qui semble conforme aux résultats expérimentaux ([1]). Le spectre relatif à la deuxième intégrale se détermine en appliquant à notre rotateur le mode de calcul général proposé par Condon ([4]). On obtient une branche Q d'intensité proportionnelle à $E^2(0|\alpha|1)^2$ où E est le champ qui induit p_2 et $(0|\alpha|1)$ l'élément de matrice de la polarisabilité moyenne de ClH, et des branches O et S dont l'intensité, proportionnelle à $E^2[(0|\alpha_{xx}|1)-(0|\alpha_{yy}|1)]^2$, est petite devant celle de la branche Q; ces branches en effet n'ont pas été observées ([1]); outre la présence du moment quadrupolaire de N_2, la différence des spectres obtenus avec N_2 et A[1] peut également être due au fait que la rotation de N_2 et son anisotropie de polarisabilité augmentent l'importance du vecteur p_2 (qui ne suit pas m), par rapport au cas de la molécule d'argon de symétrie sphérique, ce qui favorise la branche Q. Des observations récentes sur le spectre de CO comprimé par des gaz étrangers semblent confirmer le rôle important du moment dipolaire de la molécule optiquement active dont nous tenons compte ici, car il n'apparaît aucun maximum central dans ce cas.

Nous n'avons pas considéré le moment induit dans ClH par la distorsion des fonctions d'onde électroniques au moment des chocs ([5]) ni l'effet sur ClH de tels moments apparaissant dans des couples de molécules de gaz compresseur car on peut constater expérimentalement ([6]) que, dans N_2, de tels moments produisent, dans des conditions semblables, une absorption 2200 fois plus faible que le maximum de la branche Q de ClH. Mais il est probable que d'autres causes doivent être retenues, comme l'existence éventuelle de fréquences de combinaison entre la vibration et la rotation de ClH et la rotation de N_2, ou encore la perturbation des fonctions ψ_d elles mêmes.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure fine des raies de rotation de l'ammoniac de* $J'' = 14$ *à* $J'' = 18$. Note (*) de M. **Armand Hadni**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons d'abord étudié le spectre de rotation de l'ammoniac entre 250 et 360 cm⁻¹, avec un spectrographe Perkin-Elmer équipé avec un prisme en bromo-iodure de thallium et une cuve à gaz de 1 m. Nous avons obtenu cinq larges raies de rotation situées vers 274, 292, 312, 334 et 356 cm^{-1}, qui correspondent à des transitions $\Delta J = +1$, conduisant respectivement aux niveaux $J'' = 14$, 15, 16, 17, 18. Les deux premières raies ont sensiblement

([5]) J. van Kranendonk et R. B. Bird, *Physica*, 17, 1951, p. 953.

([6]) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 63.

(*) Séance du 20 juillet 1953.

même intensité, les autres sont de plus en plus faibles, comme on pouvait s'y attendre.

Nous avons obtenu la structure fine de ces raies à l'aide du spectrographe à réseau que nous avons décrit récemment ([1]). (Résolution 1 cm^{-1}.) Nous avons employé une cuve de 15 cm à fenêtres de polythène remplie d'ammoniac à la pression atmosphérique. Le tableau des résultats pour chaque raie comporte deux colonnes : la première correspond au spectre du premier ordre, la deuxième (sauf pour $J''=14$) au spectre du deuxième ordre. Nous éliminons ainsi toute possibilité d'erreur qui pourrait être apportée par les radiations parasites de courtes longueurs d'onde, contenues dans les spectres d'ordre supérieur, car elles seraient ainsi différentes dans les deux enregistrements. Nous indiquons de plus, pour les raies $J''=14$ et $J''=15$, les résultats de Randall ([3]) et, pour chacune des cinq raies, les positions (et les intensités) des maxima d'absorption que l'on prévoit en se servant des calculs de Dennison ([2]) et d'une formule proposée par Randall ([3]) :

$$\nu = 19,89J - 0,00294J^3 + 0,00279JK^2.$$

Les nombres d'ondes soulignés correspondent à des raies isolées ou au centre de gravité de raies assez rapprochées pour former une bande encore fine.

Nous voyons que, pour les raies $J''=14$ et $J''=15$, nous trouvons sensiblement la même structure que Randall et un assez bon accord avec la théorie.

Pour les raies $J''=16$, $J''=17$ et $J''=18$, qui n'avaient pas été étudiées, l'accord est assez satisfaisant. Compte tenu des difficultés expérimentales et de la résolution de l'appareil, il est particulièrement bon pour la raie $J''=17$, tant pour la position des composantes, que pour leur intensité.

Par contre, l'absorption observée entre les raies 14 et 15 et 15 et 16, cette dernière assez importante, reste encore inexpliquée.

Rappelons que cette structure fine provient des J valeurs de K($K=0$ à $K=J-1$) — nombre qui quantifie le moment cinétique suivant l'axe de symétrie de la molécule — et de l'effet dit de tunnel (passage de l'atome d'azote à travers le plan des atomes d'hydrogène) qui provoque un dédoublement des niveaux d'énergie, portant ainsi à 2 J le nombre des composantes de chaque raie. Dans l'infrarouge très lointain, elles se répartissent en un doublet dissymétrique; mais, dans la région qui nous intéresse, les deux systèmes chevauchent et forment les larges bandes observées avec une faible résolution.

([1]) A. Hadni, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1761.

([2]) D. M. Dennison, Z. I. Slawsky, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 509.

([3]) H. M. Randall, H. M. Foley, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 171.

J″ = 14 (ν̃ = 274 cm⁻¹).

ν̃ calc.	ν̃ obs., 1er ordre.		ν̃ Randall.
270,8 (F)	270,8 (AF)	270,1 (AF)	270,3 (F)
272 (AF)			
273 (AF)	273 (AF)		272,6 (F)
273,6 (AF)			273,4 (F)
274,3 (f)	274,5 (F)	274,2 (F)	
275 (AF)			275 (F)
276,1 (F)	276,7 (F)	277,2 (F)	276,5 (F)
277,2 (AF)			277,6 (f)
278,4 (f)		278,7 (tf)	278,4 (f)
?	282,7 (tf)	280,2 (f)	
		281,4 (f)	
	285 (f)	284,8 (AF)	

J″ = 15 (ν̃ = 292 cm⁻¹).

ν̃ calc.	1er ordre ν̃ obs.	2me ordre ν̃ obs.	ν̃ Randall.
288,7 (F)	288,2 (F)	287,5 (F)	288,36 (TF)
289,8 (F)	290,9 (AF)	289,6 (AF)	
290,9 (AF)			
291,8 (AF)	292,2 (AF)	291,4 (f)	
292,5 (AF)			
293,4 (F)	293,6 (F)	294 (TF)	293,46 (TF)
294,6 (TF)	294,4 (tf)		294,40 (TF)
295,7 (TF)			
296,7 (F)	296,5 (f)	297,7 (AF)	297,30 (f)
297,9 (AF)	297,7 (tf)		
?	301,8 (AF)	300 (tf)	
		302,1 (AF)	
		304,7 (F)	

J″ = 16 (ν̃ = 312 cm⁻¹).

ν̃ calc.	ν̃ obs. 1er ordre.	ν̃ obs. 2me ordre.
306,6 (tf)		306,3 (f)
307,8 (f)	307,6 (AF)	307,8 (f)
309 (tf)		
309,8 (f)	310,7 (F)	310 (f)
311,2 (F)		
312,7 (TF)	312,7 (TF)	312,8 (TF)
313,9 (TF)		
315 (F)		315 (AF)
316,25 (TF)	316,8 (F)	316,8 (AF)
317,5 (F)		

J″ = 17 (ν̃ = 334 cm⁻¹).

ν̃ calc.	ν̃ obs. 1er ordre.	ν̃ obs. 2me ordre.
324,6 (AF)	323,4 (TF)	323,9 (TF)
326 (TF)	327 (TF)	328 (TF)
327,4 (TF)		
328,7 (F)	329,5 (AF)	330,5 (F)
330 (TF)		
331,2 (TF)	332,5 (AF)	332,9 (TF)
333 (TF)		
334 (F)	334,1 (F)	
335 (AF)		
336,2 (AF)	337,3 (f)	336,6 (f)
337,6 (f)		
		338,5 (tf)

J″ = 18 (ν̃ = 356 cm⁻¹) [4].

ν̃ calc.	ν̃ obs. 1er ordre.	ν̃ obs. 2me ordre.
341,4 (f)		341,8 (F)
342,5 (AF)		
343,3 (AF)	343,3 (AF)	
344 (AF)		344,2 (F)
345 (AF)		
346,2 (AF)		
347,1 (AF)	347,5 (AF)	347,5 (TF)
348,2 (F)		
349,5 (F)		
350,7 (F)	351,4 (TF)	350,3 (tf)
352,2 (TF)		352,5 (AF)
353,6 (TF)		
355,2 (F)	355,7 (F)	354,6 (F)
356,7 (AF)		

(4) Ce nombre représente probablement la position du centre de gravité des raies J″=18 et J″=19 dont les bords sont séparés de quelques cm⁻¹ seulement.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur l'évolution de la photocathode « césium sur argent oxydé » au cours du traitement thermique.* Note (*) de M. **Vladimir Schwetzoff**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait que les propriétés électroniques, telles que, en particulier, l'émission photoélectrique, l'émission thermoionique et l'émission électronique secondaire, d'une « couche complexe » de nature donnée dépendent de la *structure* de cette couche, cette structure pouvant d'ailleurs évoluer sous l'influence de facteurs physico-chimiques. L'étude corrélative de l'évolution de ces propriétés renseigne sur l'évolution de la structure.

Ainsi, l'émission photoélectrique dans le visible a été étudiée en corrélation d'une part avec l'émission secondaire ([1]), ([2]) et d'autre part avec l'émission thermique ([3]). Mais cette dernière étude a été faite par une méthode qui, à notre avis, ne permet pas de bien déterminer la phase de l'évolution, car les facteurs « temps » et « température » y interviennent simultanément. Aussi avons nous repris l'étude de l'émission thermique (mais à température constante) en corrélation avec l'émission photoélectrique étendue jusque dans l'*ultraviolet*.

Dans une de nos précédentes Notes ([4]) nous avons comparé les caractéristiques spectrales (jusqu'à 1500 Å) de deux photocathodes du type « césium sur argent oxydé » dont l'une, désignée par $AgOCs_1$, a été sensibilisée par la méthode classique où l'on arrête l'étuvage au moment du passage par le maximum de sensibilité, alors que l'autre, $AgOCs_2$, a été délibérément soumise à un étuvage plus prolongé. Nous avons montré par ailleurs ([5]), ([6]) sur des multiplicateurs d'électrons que ce traitement a pour effet de réduire l'émission thermique (vers 10^{-14} A/cm^2) sans nuire à l'émission secondaire ($\delta = 3{,}5$ à 160 V). Nous croyons maintenant utile de publier ici d'une façon plus complète l'évolution des propriétés de ces photocathodes au cours de l'étuvage (à 185° C).

La figure montre, pour la cathode $AgOCs_2$, la variation du courant thermique I_0 et des courants photoélectriques dus d'une part à la lumière d'une lampe à filament sous-volté (donc à prépondérance de rouge) : soit I_F et d'autre part à la lumière d'une lampe à hydrogène dont on isole une bande spectrale comprise entre la limite de transparence de l'air (1850 Å) et celle

---

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) A. Dobrolubski, *Phys. Z. Sowjet.*, **10**, 1936, p. 242.

([2]) P. Timofeew et A. Piatnitzki, *Phys. Z, Sowjet.*, **10**, 1936, p. 518.

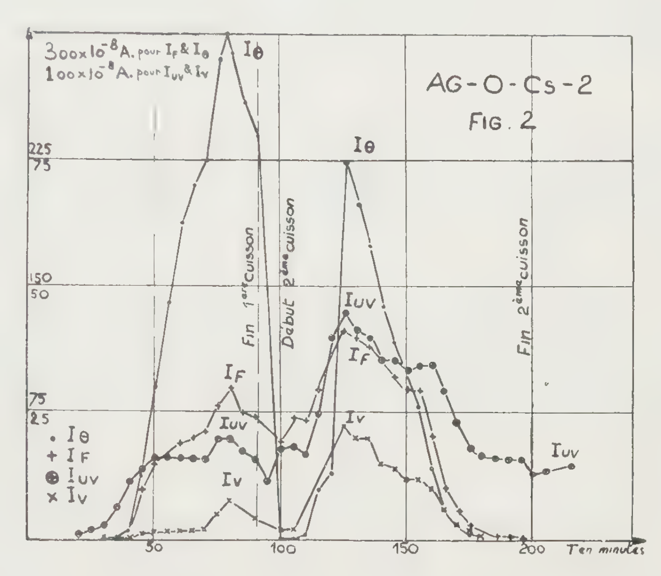
([3]) R. Suhrmann et F. W. Dehmelt, *Z. Phys.*, **118**, 1942, p. 677.

([4]) V. Schwetzoff et Mme S. Robin, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 316.

([5]) V. Schwetzoff, Mme S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 426.

([6]) V. Schwetzoff, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, mars 1953.

d'un filtre en verre (3 000 Å environ), soit : I_{UV} pour la bande 1850-3 000 Å et I_V pour la bande de $\lambda > 3\,000$ Å. La première cuisson est conduite de la façon habituelle; par contre, la seconde cuisson, qui se fait après la suppression de la réserve de césium, est prolongée jusqu'à disparition non seulement de l'émission thermique, mais aussi de l'émission photoélectrique dans le visible.



On observe que :

1° Le rayonnement ultraviolet est le premier à donner une réponse photoélectrique;

2° l'évolution de tous les courants est assez semblable jusqu'au passage (simultané d'ailleurs) par le deuxième maximum, après quoi c'est le courant thermique qui décroît le plus vite; la décroissance de I_F et de I_V est moins rapide, mais c'est le courant qui est dû au rayonnement ultraviolet qui décroît le plus lentement pour *se stabiliser à un palier* où on le retrouve après refroidissement alors que les autres courants ont pratiquement *disparu*.

Il manque malheureusement à notre tableau l'évolution de *l'émission secondaire*, mais, en rapprochant nos résultats de ceux des auteurs cités, nous pouvons conclure qu'ils confirment l'hypothèse émise, mais très mal vérifiée, par Dobrolubski sur le parallélisme entre l'émission secondaire et la sensibilité photoélectrique dans *l'ultraviolet*.

Du point de vue pratique, nous pouvons conclure que :

1° les couches complexes ainsi obtenues présentent, de façon reproductible, une émission thermique faible (de l'ordre de 10^{-14} A/cm²);

2° leur émission secondaire a une valeur normale ($\delta = 3,5$ à 160 V);

3° le meilleur rapport signal sur bruit thermoionique doit être recherché, même pour des cathodes *destinées au visible*, par l'arrêt du chauffage dans la

région de *décroissance* des courants, au lieu du maximum comme il a été préconisé jusqu'ici; c'est sans doute pour cette raison que les résultats obtenus auparavant avec ces couches ont été si peu reproductibles et peu satisfaisants, amenant leur délaissement ([7]). Si l'on s'intéresse à la région voisine du seuil de la cathode, on cherchera à obtenir par ce procédé une couche présentant le plus grand travail de sortie thermoionique Ψ pour le plus faible travail de sortie photoélectrique Φ (on sait en effet que pour les couches complexes on a $\Psi < \Phi$).

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Sur la décharge entre pointe positive et plan dans l'air comprimé.* Note ([*]) de MM. **Michel Toitot** et **André Boulloud**, transmise par M. Louis Néel.

L'étincelle électrique entre pointe positive et plan dans l'air comprimé peut être précédée de courants relativement importants à des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphères à condition d'employer des pointes suffisamment fines L'étude de ces courants montre qu'ils sont dus soit à l'effet couronne classique, soit à une décharge obscure résultant de l'émission de la cathode.

On sait depuis les travaux de Goldman et Wul ([1]) et d'autres auteurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]) que dans l'air comprimé et plus généralement dans les gaz ou mélanges de gaz où se forment des ions négatifs, le potentiel disruptif entre pointe positive et plan passe, lorsque la pression croît, par un maximum puis par un minimum relatifs. On avait observé jusqu'ici que l'effet couronne n'existait plus aux pressions supérieures à celle correspondant à ce minimum, les courbes représentant les variations du potentiel disruptif et du seuil de l'effet couronne avec la pression venant se confondre.

Lorsqu'on emploie des pointes suffisamment fines, constituées pratiquement par des fils de petit diamètre (inférieur à 0,2 mm) dont l'extrémité a été « formée » par passage répété d'étincelles, nous avons au contraire mis en évidence, aux pressions supérieures au minimum du potentiel disruptif, le passage avant l'étincelle d'un courant pouvant atteindre dans certains cas plusieurs dizaines de microampères. Son étude à l'aide de

---

([7]) G. E. Kron, *Astroph. J.*, 115, 1952, p. 1.

([*]) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) I. Goldman et B. Wul, *Tech. Phys. U. R. S. S.*, 1, 1935, p. 497 et 3, 1936, p. 16; I. Goldman, *ibid.*, 5, 1938, p. 355.

([2]) H. C. Pollock et F. S. Cooper, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 170.

([3]) G. G. Hudson, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1122.

([4]) A. H. Howell, *Elect. Eng.*, 58, 1939, p. 193.

([5]) B. Gänger, *Arch. Elektr.*, 34, 1940, p. 633.

([6]) T. R. Foord, *Nature*, 166, 1950, p. 688.

l'oscillographe cathodique montre qu'il peut être dû à deux causes différentes :

— d'une part une décharge couronne classique, accompagnée de phénomènes lumineux, et dont la caractéristique courant-tension est reproductible, au moins en ce qui concerne le régime de décharge permanente;

— d'autre part une émission de la cathode se manifestant surtout aux fortes pressions et donnant lieu à un courant peu reproductible non accompagné de phénomènes lumineux.

Lorsque, suivant la pression, les deux phénomènes se présentent avec le même dispositif d'électrodes, les courbes représentant la tension en fonction de la pression pour un même courant présentent des discontinuités correspondant au changement de régime.

Plus la pointe utilisée est fine, plus le domaine de l'effet couronne s'étend vers les pressions élevées. Toutefois, les pointes très aiguës, si elles donnent lieu à de forts courants, n'ont qu'une existence éphémère : la décharge elle-même régularise l'extrémité d'un fil coupé en biseau (d'où l'emploi d'étincelles répétées pour obtenir un profil reproductible) et les fils très fins disparaissent après quelques étincelles.

Les deux régimes de décharge ont pour effet de relever le potentiel disruptif. Dans le cas de l'émission de la cathode, ce relèvement résulte de l'accroissement considérable du retard disruptif résultant du rétrécissement de la zone d'ionisation par chocs située devant la pointe en raison à la fois de la très grande divergence du champ électrique et de la réduction du libre parcours moyen des électrons accompagnant l'augmentation de la pression. En outre, par suite de l'existence d'une vaste région à champ faible, les électrons issus de la cathode ou formés dans le gaz donnent naissance à des ions négatifs avant de parvenir aux abords de la pointe. La probabilité pour qu'il se trouve un électron libre au voisinage de cette dernière est ainsi très faible. L'oscillographe ne révèle alors la présence de canaux prédisruptifs (« streamers ») que temporairement après une étincelle et à des tensions inférieures à l'amorçage de celle-ci. Canaux prédisruptifs et réallumages semblent alors dus à la présence d'atomes métastables qui libéreraient des électrons germes en des points favorables.

Le passage de courants prédisruptifs de plusieurs microampères alors que le champ sur la cathode est inférieur à 10^5 V/cm ne peut être attribué à la seule émission froide et l'on est conduit à envisager un mécanisme plus efficace, sans doute un renforcement de cette dernière par l'accumulation d'ions positifs sur un film isolant à la surface de la cathode [7].

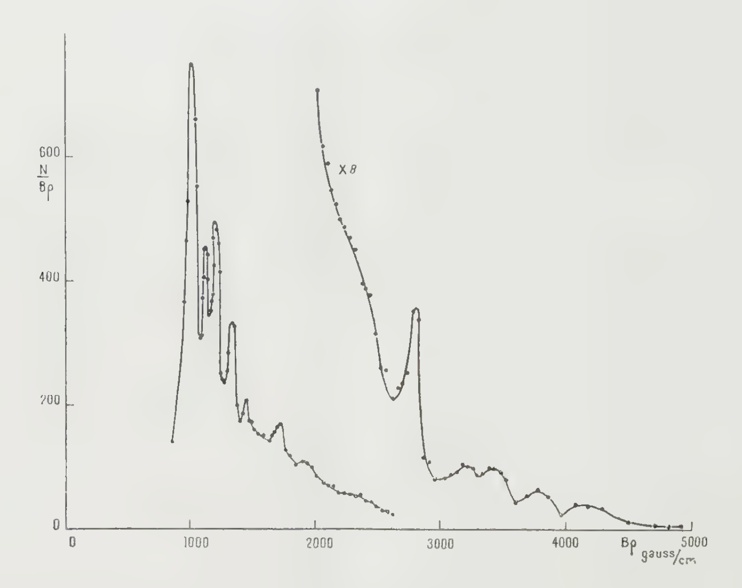
---

(7) F. Llewellyn Jones et C. G. Morgan, *Proc. Roy. Soc.*, 218, 1953, p. 88.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Préparation de* UZ(^{234}Pa) *et étude de son rayonnement* β. Note (*) de M. **Georges Bouissières**, Mme **Nadine Marty** et M. **Jean Teillac**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Séparation UZ-UX$_1$ par le thénoyl-trifluor-acétone en solution benzénique. Étude à l'aide d'un spectromètre à lentille magnétique à image intermédiaire des raies de conversion et du spectre β émis par UZ.

Les rayonnements β et γ de UZ ont déjà été étudiés par Lecoin (1) et Bradt et Scherrer (2); ces derniers auteurs signalent l'existence d'un spectre complexe dont les énergies maxima sont de 0,45 et environ 1,2 MeV ainsi que deux raies γ d'environ 0,75 et 0,85 MeV. Nous avons repris l'étude de ces rayonnements au moyen d'un spectromètre à lentille magnétique à image intermédiaire du type Slätis-Siegbahn (3), avec des sources à grande activité spécifique préparées de la façon suivante :



On part d'une solution d'une dizaine de kilogrammes de nitrate d'uranyle dans l'éther dont on extrait UX$_1$ par agitation avec un petit volume d'eau. La majeure partie du nitrate d'uranyle que contient la solution de UX$_1$ ainsi obtenue, est ensuite éliminée par extraction continue avec l'éther à l'aide d'un appareil similaire à celui décrit par Heberling (4). Pour faciliter l'extrac-

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 81.

(2) *Helv. Phys. Act.*, 18, 1945, p. 405.

(3) H. Slätis et K. Siegbahn, *Ark. f. Fys.*, 1, 1949, p. 339.

(4) J. B. Herbeling et N. H. Furman, Report A. 1068, 1945.

tion, la solution est additionnée de HNO_3(N) et de nitrate d'ammonium jusqu'à saturation. Le nitrate d'ammonium qui est un bon relarguant du nitrate d'uranyle [5] n'affecte pas l'extraction de Th [6]. UX_1 reste dans la phase aqueuse. Quand la solution ne contient plus qu'une faible quantité d'urane, on arrête l'extraction et l'on précipite, par addition de NH_4OH, l'uranate d'ammonium qui entraîne UX_1. Après avoir dissous le précipité dans HCl dilué et amené la solution à pH 1, on achève la purification en extrayant UX_1 par le T. T. A. (thénoyl-trifluor-acétone) en solution benzénique 0,25 M [7]. On termine par une agitation avec HCl 6 N pour remettre UX_1 (environ 0,75 mc) en solution aqueuse.

UZ est extrait périodiquement de cette solution avec une solution benzénique de T. T. A. 0,25 M [7]. La phase organique est lavée plusieurs fois avec HCl 6 N puis agitée avec HF à 2 % [7]. On obtient finalement une solution fluorhydrique de UZ que l'on concentre et la dernière goutte est évaporée sous une lampe à infrarouge sur un film de LC 600.

Nous avons utilisé, pour le domaine des grandes énergies (> 300 keV), des sources dont l'épaisseur correspondait à 8 mg/cm² et un pouvoir de résolution du spectromètre de 4 % ; pour les énergies plus faibles, l'épaisseur des sources était réduite à 4 mg/cm² et le pouvoir de résolution ramené à 2,5 %. On utilisait un compteur à fenêtre de mica de 3,5 mg/cm² transmettant des électrons d'énergie supérieure à 60 keV. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 1. Nous avons résumé dans le tableau suivant les données concernant les raies de conversion et indiqué leur attribution probable.

βρ (gauss/cm).	Énergie des raies de conversion (keV).	Attribution. Niveau de l'atome de U.	Attribution. Énergie du photon (keV).
1010 ± 10	83 ± 1,5	L (?)	104 (?)
1120 ± 10	105 ± 1,5	L (?)	126 (?)
1200 ± 10	114 ± 1,5	K	230
1350 ± 10	140 ± 1,5	L (?)	161 (?)
1450 ± 10	160 ± 2	K	276
1720 ± 15	215 ± 3	L	236
1910 ± 20	256 ± 3	L	277
2830 ± 30	479 ± 8	K	595
3240 ± 20	586 ± 5	L	607
3450 ± 30	642 ± 8	K	758
3800 ± 30	737 ± 8	KL	853 et 758
4160 ± 40	836 ± 10	L	857

La décomposition du spectre total en spectres partiels est peu précise en raison du grand nombre de raies de conversion et de la faible intensité des sources. Nous avons observé un spectre dont l'énergie maximum est voisine

(5) F. Hecht et A. Grunwald, *Mikrochemie ver Mikrochem. Acta*, **30**, 1943, p. 279.

(6) Bock et Bock, *Z. Anorg, Chem.*, **263**, 1950, p. 146.

(7) Pour l'extraction de Th et Pa par le TTA, *voir* : Hagemann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 768 ; *Chemical Proc. used at Berkeley*, AECD **2738** ; J. Danon et C. Ferradini, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1361.

de 0,5 MeV dans 75 % des désintégrations. La composante plus énergique peut être attribuée, soit à un spectre ayant une énergie maximum de 0,98 MeV, soit à deux spectres de 1,35 et 0,9 MeV dont les intensités respectives sont de l'ordre de 7 % et 18 % ; l'observation du spectre le plus énergique (E_{max} 1,35 MeV) est peu sûre en raison de la présence d'une très petite quantité d'U($X_1 + X_2$).

Nos résultats sont en grande partie en accord avec le travail de Bradt et Scherrer [2]; en particulier on retrouve un niveau vers 850 keV [8], présent aussi dans la désintégration $UX_2 \rightarrow$ UII mais on peut affirmer l'existence de niveaux d'énergie beaucoup plus faible. Une étude précise dans le domaine des énergies inférieures à 100 keV doit permettre de détecter des rayonnements γ d'énergie plus basse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrographie infrarouge d'une bœhmite et de ses produits de déshydratation.* Note de MM. **Léon Orsini** et **Marc Petitjean**, présentée par M. Paul Pascal.

Les récents travaux de Lecomte et ses collaborateurs [1] ont montré l'intérêt de la spectrographie infrarouge en chimie minérale pour l'étude de réactions à l'état solide. En permettant de déterminer les fréquences de vibration et de rotation des groupements atomiques à l'intérieur d'un réseau cristallin, cette technique complète les données de la diffraction des rayons X sur les modifications structurales des minéraux au cours de leurs évolutions chimiques.

Nous avons utilisé la spectrographie infrarouge en vue de compléter les études faites par Prettre, Imelik, Blanchin [2] et l'un de nous [3] sur les hydrates d'alumine. Les travaux résumés dans la présente Note se limitent au cas d'une bœhmite bien cristallisée. Les examens ont été faits dans la région 6-14 μ à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann I. R. 2 auquel est adapté un enregistreur Brown. La méthode des poudres [4] nous a permis d'obtenir de très bons spectres infrarouges dont des exemples d'enregistrement sont donnés ici (courbes I à IV).

La courbe thermogravimétrique de déshydratation de la bœhmite [3] avait montré que la dissociation est négligeable au-dessous de 300° C et qu'à 400° sous 750 mm s'observe un important départ d'eau conduisant

---

([8]) P. H. Stoker, M. Heerschap et Ong Ping Hok, *Physica*, **19**, 1953, p. 433.

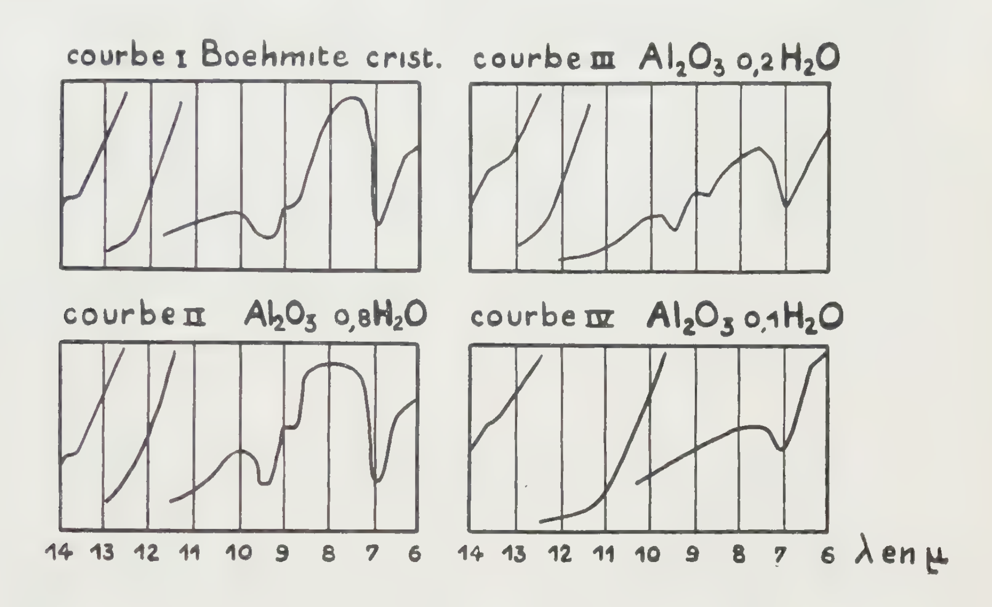
([1]) J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, **6**, 1945, p. 22; *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1948, p. 764; Cl. Duval et J. Lecomte, *Bull. Soc. Chim.*, **20**, 1953, p. 203.

([2]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1029 et 1106; **236**, 1953, p. 1025.

([3]) B. Imelik, M. Petitjean et M. Prettre, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1278.

([4]) J. Lecomte, *Cahiers de Physique*, n° **17**, 1943, p. 1; J. Lecomte et R. Freymann, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1401.

dans un très faible intervalle de température à une alumine pratiquement anhydre. L'étude aux rayons X avait mis en évidence la formation d'une phase anhydre dès le début de la déshydratation. Au fur et à mesure que la teneur en eau diminue, la bœhmite est remplacée par une alumine η bien organisée. A partir de la composition Al_2O_3, 0,1 H_2O, les clichés de rayons X ne présentent plus les raies de la bœhmite.



Le spectre infrarouge de la bœhmite (courbe I) comprend deux parties. Entre 6 et 10,5 μ s'observent trois raies : 6,9 μ fine et très intense, 8,7 μ d'intensité moyenne mais aussi fine, 9,25 μ très large et très intense. Les raies 6,9 et 8,7 μ sont séparées par une zone de transmission quasi totale. Dans la deuxième région (10,5-14 μ) l'absorption croît rapidement et régulièrement, mais un palier dans la courbe enregistrée révèle encore un maximum d'absorption à 13,5 μ environ.

Entre les compositions Al_2O_3, 0,8 H_2O et Al_2O_3, 0,2 H_2O (courbes II et III) le spectre des différents échantillons garde le même aspect. Cependant les raies de la bœhmite deviennent de moins en moins intenses à mesure que progresse la déshydratation. De plus, dès la composition Al_2O_3, 0,8 H_2O les échantillons présentent une absorption mal définie située vers 11 μ qui s'intensifie avec la déshydratation.

Le spectre de l'échantillon de composition Al_2O_3, 0,1 H_2O (courbe IV) ne présente plus les raies 8,7 et 9,25 μ. Il y est observé une faible absorption à 13,5 μ, une absorption très forte à 11 μ et une raie à 6,9 μ qui se distingue par son intensité de la raie de la vapeur d'eau située dans cette région. Ce spectre est identique à celui de l'échantillon anhydre obtenu par chauffage jusqu'à 900°.

L'apparition de l'absorption vers 11 μ pour la composition $Al_2O_3,0,8H_2O$ est liée à la formation d'alumine η mise en évidence par la diffraction des rayons X. Le produit final de la déshydratation ainsi que les alumines anhydres obtenues par calcination d'autres hydroxydes d'aluminium en cours d'étude présentent tous cette absorption.

Les raies 6,9 et 13,5 μ ne subissent qu'une diminution d'intensité du fait de la déshydratation et semblent devoir être attribuées en partie aux vibrations de la chaîne Al_2O_3. Elles ont été observées par Duval et Lecomte ([5]) dans le spectre du diaspore.

Par contre, les absorptions à 8,7 et 13,5 μ sont incontestablement liées à la structure bœhmite. Elles n'existent pas dans le spectre infrarouge du diaspore et elles disparaissent du spectre des produits de dissociation de la bœhmite lorsque les diagrammes de diffraction X de ces produits cessent de présenter les raies caractéristiques de la phase bœhmite. Ces faits permettent d'attribuer ces deux raies aux vibrations de déformation des groupements oxhydriles de la bœhmite.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les phosphates de silicium.*
Note de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit les résultats obtenus dans l'étude des corps préparés à partir de mélanges en proportions variables de solutions d'acide phosphorique et de silice colloïdale. En particulier, nous avons :

1° montré que les composés pour lesquels le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 1$, déjà étudiés par Hautefeuille ([2]), pouvaient se présenter sous deux formes cristallines, l'une — variété (*a*) — stable seulement au-dessous de 180°, l'autre — variété (*b*) — provenant du chauffage de la précédente au-dessus de 180°;

2° mis en évidence un nouveau composé pour lequel le rapport $P_2O_5/SiO_2 = 0,66$ et caractérisé également par son spectre X : variété (*c*).

L'ensemble de nos observations nous a conduits à considérer ces corps comme de véritables phosphates de silicium; cette hypothèse a été vérifiée grâce à l'identification des phosphates d'argent obtenus lors de l'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu (p. f. = 208°) suivant un mode opératoire mis au point avec les ortho- et pyrophosphates de sodium.

On attaque par un excès de nitrate d'argent un poids connu du corps, par exemple $P_2O_7Na_4$; le mélange est maintenu quelques heures à 230°, jusqu'à

([5]) *Bull. Soc. Chim*, 8, 1941, p. 713.

([1]) A. Boullé et R. Jary, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 161.

([2]) *Comptes rendus*, 96, 1883, p. 1052 et 99, 1884, p. 789.

cessation de dégagement de vapeurs nitreuses; dans ces conditions, la réaction est presque totale et le nitrate d'argent ne subit pas de décomposition. Après refroidissement, la masse est reprise par l'eau pour éliminer NO_3Ag en excès et éventuellement $P_2O_7Na_4$ non attaqué. La fraction insoluble est identifiée par son spectre X, qui est celui de $P_2O_7Ag_4$, et par son analyse chimique : après dissolution dans NO_3H dilué et précipitation de l'argent à l'état de ClAg, l'acide phosphorique est dosé sous forme de phosphomolybdate d'ammonium; on trouve ainsi un rapport $P_2O_5/Ag_2O = 0{,}5$ qui caractérise le pyrophosphate neutre.

Dans le cas des composés étudiés ($P_2O_5 — SiO_2$), le même mode opératoire doit être appliqué avec certaines précautions. Tout d'abord, nous avons vérifié que la silice ne réagit pas, à la température de l'expérience, pour donner du silicate d'argent insoluble. Ensuite, la facilité d'attaque des produits par le nitrate d'argent fondu dépend de leur température de préparation. Aussi, après reprise par l'eau, il peut rester dans la partie insoluble, outre le phosphate d'argent cristallisé et la silice amorphe, du produit initial non attaqué. L'identification par les rayons X du phosphate d'argent formé, constituant principal du mélange, demeure toujours facile, mais son analyse est entachée d'erreur. En effet, la reprise de ce mélange par l'acide nitrique dilué provoque, outre la dissolution du phosphate d'argent, l'hydrolyse de la fraction inaltérée du composé étudié : de ses deux constituants, SiO_2 reste insoluble tandis que P_2O_5 passe en solution à l'état d'acide phosphorique. La valeur du rapport P_2O_5/Ag_2O se trouve alors faussée par la présence de cet excès de P_2O_5 qu'il est possible de calculer : représentons momentanément le composé étudié par la formule $xP_2O_5, ySiO_2$; après attaque, on devrait recueillir un précipité : $xP_2O_5, nxAg_2O + ySiO_2$, dont le poids est celui du produit de départ augmenté de $nxAg_2O$ ([5]); de la différence entre l'augmentation de poids attendue ($nxAg_2O$) et celle effectivement constatée on déduit la quantité de produit initial qui n'a pas réagi; le poids de P_2O_5 correspondant ne doit pas intervenir dans le calcul du rapport P_2O_5/Ag_2O.

Ainsi appliqué aux composés anhydres déjà mis en évidence [caractérisés par les spectres X (*b*) et (*c*) antérieurement décrits ([1])], notre mode opératoire a conduit à des précipités argentiques pour lesquels les rapports P_2O_5/Ag_2O sont respectivement égaux à 0,33 et 0,5 tandis que les spectres X sont identiques respectivement à ceux de PO_4Ag_3 ($P_2O_5/Ag_2O = 0{,}33$) et de $P_2O_7Ag_4$ ($P_2O_5/Ag_2O = 0{,}5$). Dans ces conditions, nous pensons qu'il convient de considérer les composés étudiés comme des phosphates de silicium de formules :

$(PO_4)_4Si_3$ orthophosphate neutre ($2P_2O_5.3SiO_2 — P_2O_5/SiO_2 = 0{,}66$).
P_2O_7Si pyrophosphate neutre ($P_2O_5.SiO_2 — P_2O_5/SiO_2 = 1$).

([5]) *n* prenant les valeurs 2 ou 3 suivant la nature du phosphate d'argent formé.

Quant au composé correspondant également au rapport $P_2O_5/SiO_2 = 1$ mais stable seulement au-dessous de 180° — forme cristalline (*a*) —, il ne pouvait être étudié de la même manière sans se transformer, ainsi que nous l'avons dit, en la forme cristalline (*b*) que nous considérons maintenant comme un pyrophosphate P_2O_7Si. Mais il n'est pas exclu d'envisager qu'il s'agit d'un orthophosphate monoacide $(PO_4H)_2Si$ donnant par chauffage le pyrophosphate neutre identifié. Cette transformation ne peut être suivie par pesées car, dans les conditions de préparation ($t < 180°$), l'acide phosphorique et la silice ne sont pas totalement combinés et le produit retient des quantités d'eau variables.

De toutes manières, l'existence des composés $(PO_4)_4Si_3$ et P_2O_7Si semble bien établie; le caractère métallique du silicium s'y manifeste nettement avec sa valence 4 la plus fréquente.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation de graphite par décomposition catalytique de l'oxyde de carbone.* Note de M. **Bernard Fleureau**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Nous avons déjà montré que la décomposition de l'oxyde de carbone sur un catalyseur au fer, provenant de la réduction de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 par l'hydrogène, commence vers 450° (1). Le carbone formé au cours de cette réaction possède une structure graphitique, comme l'a déjà montré U. Hofman en 1928 (2).

Utilisant le rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cobalt nous avons obtenu les clichés de rayons X du carbone préparé sur du fer ayant subi l'action de l'oxyde de carbone pur à des températures comprises entre 500 et 1200°. Dans tous les cas, nous avons le spectre du graphite.

C'est à 500° que la vitesse de formation est la plus grande. Au départ de 10 mg de fer, provenant de la réduction de Fe_2O_3 à 500° par H_2, nous avons obtenu environ 1 g de graphite après 100 h de passage de CO à une vitesse d'environ 50 cm³/mn. En traitant ce graphite par le chlore à 1000°, il est possible d'abaisser la teneur en fer à moins de 2 ‰. On obtient donc ainsi à basse température un graphite très pur exempt de bore.

R. E. Franklin (3) a montré qu'il était possible de connaître le degré de graphitisation d'un carbone graphitique d'après la largeur de la raie (002) du graphite et la position de son maximum de diffraction. Nous avons comparé au microphotomètre les clichés du graphite obtenu par décomposition de l'oxyde de carbone à 500° et du graphite naturel utilisé pour la pile atomique de Châtillon. La raie (001) du quartz sert d'étalon. Dans les deux cas la raie (002)

(1) U. Hofman, *Ber. Gl.*, 1928, p. 1180.

(2) Fleureau et Sancelme, *Comptes rendus*, 235, 1952 p. 801.

(3) *Acta Crist.*, 4, 1951, p. 253.

est très fine et occupe par rapport à la raie (001) du quartz la même position : nous pouvons donc conclure que le graphite obtenu a un taux de graphitisation élevé.

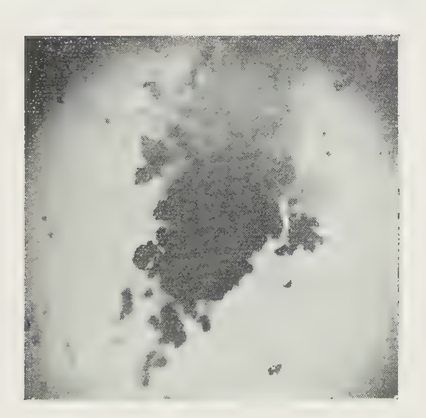
Évolution d'un grain d'oxyde de fer pendant la catalyse (*Grossissement* 15).



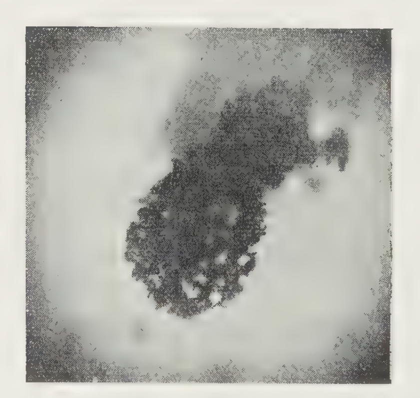
I. — Oxyde de fer.



II. — Fer réduit.



III. — Graphite.



IV. — Oxyde de fer après combustion du graphite.

On a déjà émis l'hypothèse que la catalyse dépend de l'adsorption superficielle de l'oxyde de carbone sur le fer (4). On peut supposer que cette adsorption est due à la formation de fer carbonyle, composé volatil. On expliquerait ainsi que l'on trouve du fer dans toute la masse très spongieuse de graphite.

A la température de la réaction le fer carbonyle est instable : la catalyse se ferait par l'intermédiaire de sa décomposition. Celle-ci peut se faire soit avec formation de cémentite dont la présence a été observée dans la décomposition

---

(4) Olmer, *Thèse*, Strasbourg, 1941.

de CO sur le fer ([5]), ([6]), soit avec formation directe de C, la cémentite étant alors un produit secondaire provenant de la réaction du C sur fer. On explique ainsi :

1° que la vitesse de décomposition de CO sur le fer soit plus grande à 500° qu'à 700°, température à laquelle commence l'action très lente de CO sur Fe_3C pur obtenu par action de CNK sur Fe à 650° ([7]);

2° qu'il se forme du graphite à 500° alors qu'un échantillon de cémentite chauffé sous vide à 500° pendant 20 h examiné aux rayons X ne présente aucune raie du graphite.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion des métaux en couches minces obtenues par vaporisation.* Note de M. **Pierre Michel**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai indiqué que certains systèmes tel que Ag-Sn formaient des alliages par vaporisation successive des deux métaux. Alors que d'autres tels que Ag-Mg et Au-Cu ne donnent pas d'alliage dans ces conditions. Le diagramme électronique obtenu présente simultanément les spectres des deux métaux.

J'ai cherché à expliquer ces résultats en me basant sur les travaux relatifs à la diffusion dans l'état solide, ainsi que sur les valeurs de la constante de diffusion déterminée à haute température. J'ai calculé la valeur de cette constante en utilisant la formule

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

D, est la constante de diffusion à la température considérée;
Q, est l'énergie d'activation de la réaction;
R, est la constante des gaz;
T, est la température absolue.

J'ai ensuite déterminé la valeur de la pénétration moyenne donnée par la relation de Seith ([2])

$$x^2 = 2Dt,$$

formule dans laquelle x est la pénétration moyenne en centimètres, D la constante de diffusion à la température considérée ($cm^2.s^{-1}$) et t le temps en secondes.

([5]) Trillat et Oketani, *Métaux et Corrosion*, **302**, 1950, p. 263; **808**, 1951, p. 145; *Revue Métallurgique*, **4**, 1951, p. 289.

([6]) Akamatu et Sato, *Bull. Soc. Chim. Japon*, **22-3**, 1949, p. 127.

([7]) Pingault, *Comptes rendus*, **191**, 1930, p. 1007.

([1]) P. Michel, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 377-379.

([2]) *Diffusion in Metallen*. Springer, Berlin, 1939, p. 8.

Le tableau suivant nous donne les valeurs calculées.

	D_0.	Q.	$D_{27^\circ C}$.	t.	ρ.
Ag-Sn (+)	6,75	21 400	$2,1.10^{-15}$	1 sec	6,5 Å
Ag-Zn (++)	$3,2.10^{-1}$	14 100	$2,3.10^{-11}$	1 sec	630 Å
Cu-Al (++)	2,3	34 500	$3,2.10^{-25}$	1 jour	$1,5.10^{-2}$ Å
Cu-Au (++)	$5,8.10^{-4}$	27 400	$8,2.10^{-24}$	1 jour	$1,2.10^{-1}$ Å

Les valeurs numériques d'après Seith (+) ([3]) et Smithells (++) ([4]).

Bien que ces valeurs numériques ne représentent qu'un ordre de grandeur, on constate que les systèmes (Ag-Sn et Ag-Zn) qui donnent des alliages par vaporisations successives sont ceux qui ont une pénétration moyenne élevée. On peut donc admettre que la condition nécessaire pour la formation de tels alliages dans les conditions de l'expérience est que la pénétration soit supérieure à une certaine valeur de l'ordre de la dimension de la maille élémentare. Dans le cas où cette pénétration est plus petite, comme c'est le cas des systèmes Cu-Au et Cu-Al, on n'observe pas la formation d'alliages.

En admettant l'hypothèse précédente, on peut calculer inversement la valeur limite de la constante de diffusion à partir de laquelle la formation d'alliages est possible.

J'admets arbitrairement les valeurs raisonnables suivantes :

$$\rho = 1\ \text{Å}, \qquad t = 1\ \text{mois} = 2,6.10^{+6}\ \text{sec},$$

$$D = \frac{\rho^2}{2t} \neq 2.10^{-23},$$

$$D = 2.10^{-23}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

Si D est inférieure à cette valeur, il n'y aura pratiquement pas de formation d'alliages et inversement si D est supérieur à la valeur limite, la formation d'alliages deviendra possible. On a ainsi une méthode permettant de déterminer l'ordre de grandeur de cette constante qui par ailleurs est difficile à déterminer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du trifluorure de bore sur l'acétophénone. Tentatives de généralisation.* Note de MM. **René Lombard** et **Jean-Paul Stéphan**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est bien connu que le trifluorure de bore donne avec l'acétone un composé d'addition molécule à molécule ainsi que divers autres produits ([1]), ([2]); cette réaction n'a pas été étendue aux autres cétones; nous avons entrepris de combler cette lacune et nous présentons dans cette Note les résultats obtenus avec l'acétophénone, nous réservant de revenir ultérieurement sur les autres cétones.

([3]) Id., p. 43.

([4]) *Metals Reference Book. Butterworths Scientific Publications.* London, p. 401, 402 et 403.

([1]) Landolph, *Ber.*, 12, 1879, p. 1578.

([2]) Gasselin, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 3, 1894, p. 57.

Comme la plupart des cétones, l'acétophénone donne avec le trifluorure de bore à basse température un composé d'addition cristallisé que nous désignons sous le nom de « complexe primaire » : ainsi lorsqu'on fait barboter le trifluorure de bore gazeux dans l'acétophénone dissoute dans l'éther à — 15° on obtient un corps blanc cristallisé qui fume à l'air par suite de sa décomposition spontanée avec mise en liberté de trifluorure de bore.

A la température ordinaire et *a fortiori* à une température plus élevée la réaction se complique : lorsqu'on fait barboter le fluorure de bore gazeux dans l'acétophénone fondue (F 20°) ou dissoute dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone), il se produit une réaction assez vive avec fixation d'un peu moins d'une mole de trifluorure de bore par mole d'acétophénone; le produit de la réaction est une huile visqueuse; en la traitant par l'éther on provoque le dépôt d'un produit jaune cristallisé (9 % du poids de l'acétophénone).

La distillation des eaux-mères donne la gamme suivante de produits : un liquide incolore, assez dense, d'odeur piquante, fumant à l'air, $É_{14}$ 82°; un solide blanc facilement sublimable; un liquide incolore, $É_{14}$ 93-95°; un solide blanc, F 122°.

Lorsqu'on remplace le trifluorure de bore par son complexe éthéré (une molécule pour une molécule d'acétophénone), on obtient les mêmes produits mais le milieu est moins visqueux et la réaction est plus lente : pour avoir le même rendement qu'en utilisant le fluorure de bore gazeux il faut laisser les réactifs en contact pendant plusieurs jours; on peut également chauffer pour accélérer la réaction : ainsi avec un chauffage de 10 h à 125° on arrive à 18 %.

Le produit jaune est un mélange de deux corps que l'on peut séparer facilement grâce au fait que l'un d'eux est très peu soluble dans l'acétone. Nous nous sommes bornés à étudier le constituant soluble; il est cristallisé en aiguilles parallélépipédiques jaunes, il est fortement fluorescent lorsqu'on l'éclaire par la lumière ultraviolette, ses solutions dans l'eau et les solvants organiques sont fortement fluorescentes et se colorent en rouge en présence d'alcalis.

Ces observations rejoignent une remarque de Le Fèvre ([3]) qui avait observé que la condensation de l'acétophénone en présence de catalyseurs acides donne, à côté de triphénylbenzène, des eaux-mères colorées, perdant leur teinte sous l'action des bases, qui doivent cette propriété à des traces de sels de pyrylium.

Nous avons identifié le composé jaune étudié comme étant le fluoborate de triphénylpyrylium (I), ce qui résulte des faits suivants :

([3]) *J. Chem. Soc. London*, 1938, p. 1467.

a. sous l'action de la soude et de diverses bases organiques telles que la cyclohexylamine et la diméthylamine il donne le triphényl-2.4.6 pyranol (II) fondant à 119° et sous l'action de l'ammoniaque il donne la triphényl-2.4.6 pyridine (III) fondant à 137°, réactions caractéristiques des sels de triphénylpyrylium;

b. l'action de l'acide fluoborique sur (II) donne le produit jaune;

c. l'analyse élémentaire et l'acidimétrie du produit jaune confirment qu'il s'agit de (I).

C_6H_5 — $[C_6H_5$—(pyrylium, O)—$C_6H_5]BF_4$ $\quad$ $[C_6H_5$—(pyranne, O)—$C_6H_5]OH$ $\quad$ C_6H_5—(pyridine, N)—C_6H_5

(I) Fluoborate de triphénylpyrylium. (II) Triphényl-2.4.6 pyranol. (III) Triphényl-2.4.6 pyridine.

La réaction qui conduit au fluoborate de pyrylium à partir de l'acétophénone s'exprime par l'équation :

$$9.C_8H_8O + 4.BF_3 \rightarrow 3.CH_4 + BO_3H_3 + 3.H_2O + 3.C_{23}H_{17}OBF_4,$$

elle implique la coupure d'une partie de l'acétophénone avec formation de méthane, réaction difficile qui explique la faiblesse des rendements.

Les rendements sont bien supérieurs (65 %) lorsqu'on met en présence l'acétophénone, l'aldéhyde benzoïque et le trifluorure de bore; on obtient le même corps :

$$6.C_8H_8O + 3.C_7H_6O + 4.BF_3 \rightarrow 3.H_2 + BO_3H_3 + 3.H_2O + 3.C_{23}H_{17}OBF_4.$$

Rappelons que Dilthey [4] obtenait le chloroferrate de triphénylpyrylium en condensant l'acétophénone et l'aldéhyde benzoïque en présence d'anhydride acétique et de chlorure ferrique.

Enfin le principal produit obtenu dans la distillation des eaux-mères, qui est le liquide bouillant à $É_{14}$ 82°, s'est révélé être l'acide dihydroxyfluoborique $BH_3O_2F_2$.

Conclusion. — L'action du trifluorure de bore à basse température sur l'acétophénone donne un produit d'addition cristallisé blanc (complexe primaire); à la température ordinaire et au-dessus, elle donne essentiellement le fluoborate de triphénylpyrylium. Avec les autres cétones on obtient également un complexe primaire cristallisé à basse température; l'étude des produits obtenus à la température ordinaire et à des températures plus élevées est en cours.

---

(4) *J. prakt. Chem.*, [**2**], **94**, 1916, p. 55.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation du chloral avec l'acétylacétanilide en présence d'acétate de sodium.* Note (*) de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant l'étude des condensations des aldéhydes avec les substances à hydrogène actif, nous rapporterons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus en faisant agir le chloral sur l'acétylacétanilide, en utilisant comme catalyseur l'acétate de sodium dont nous avons montré précédemment l'intérêt pour ces sortes de réaction ([1]).

Lorsqu'on mélange :

44,25 g d'acétylacétanilide dissous dans 120 cm^3 d'alcool tiède;

41,35 g d'hydrate de chloral dissous dans 100 cm^3 d'eau;

20 g d'acétate de sodium dissous dans 25 cm^3 d'eau

et qu'on abandonne la solution pendant une semaine, avant de la laisser se concentrer lentement par évaporation spontanée, on obtient une masse mielleuse. Après essorage et lavages prudents avec un mélange d'eau et d'alcool, suivis de lavages abondants à l'eau pure, on isole 52 g d'une substance parfaitement blanche et cristallisée. Elle présente un point de fusion instantanée à 134°, mais elle fond déjà entre 115 et 120° par chauffage progressif, sans doute par suite d'une dissociation. Elle donne à l'analyse : N % 6,05, ce qui correspond à la trichloréthanol-acétylacétanilide $CH_3—CO—CH\ (CHOH—CCl_3)—CO—NHC_6H_5$ pour laquelle N % 6,23. Le rendement de l'opération est donc de 63,8 %, par rapport à l'acétylacétanilide.

En effectuant la même condensation avec 2 mol de chloral pour 1 mol d'acétylacétanilide, on n'obtient pas de trichloréthyliden-*bis*-acétylacétanilide, mais on retrouve le même produit fondant à 134°, dont le rendement se trouve alors porté à 77 %. La structure de ce dernier se trouve confirmée par l'action de la soude et le dosage de chlore.

Si on le traite avec précaution par de la soude normale à chaud, on constate qu'il faut 5 mol de soude pour l'hydrolyser complètement, ce qui est bien conforme à la formuleé prcédente, car 1 mol de soude sert à hydrolyser la fonction amide, les quatre autres sont utilisées pour détruire le groupement $—CHOH—CCl_3$ suivant la réaction :

$$R—CHOH—CCl_3 + 4NaOH \rightarrow RCHO + HCO_2Na + 3ClNa + 2H_2O$$

Dans la liqueur résiduelle on peut ensuite doser le chlore par le nitrate

(*) Séance du 20 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 258.

d'argent en présence de chromate de potassium (la méthode de Volhard ne convient pas, en raison de la coloration rouge, due à la fraction β-cétonique, que donne l'addition d'alun ferrique). On trouve : Cl% 32,09; calculé : 32,80.

La trichloréthanol-acétylacétanilide est soluble à froid dans l'éther, l'alcool, l'acétone et le benzène; elle est insoluble à froid et à chaud dans la ligroïne et le tétrachlorure de carbone; elle est soluble à chaud dans le chloroforme dans lequel on peut la faire recristalliser. D'autre part, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré qui la transforme lentement en dérivé de la lépidine.

Si l'on jette sur de la glace une solution sulfurique de trichloréthanol-acétylacétanilide préparée depuis une semaine, on obtient un solide blanc qui après recristallisation dans l'alcool absolu fond en se décomposant au-dessus de 200°, avec un point de décomposition instantané entre 230 et 235°. Il contient 4,84 % d'azote et 35,16 % de chlore (calculé respectivement pour $C_{12}H_{10}O_2NCl_3$: 4,57 et 34,70). Le dosage de chlore a été effectué comme précédemment après une hydrolyse alcaline qui a montré qu'il faut 4 mol de soude pour 1 mol de composé précédent.

Il convient de remarquer que si l'on considère la formule de la trichloréthanol-acétylacétanilide, on peut envisager deux cyclisations possibles conduisant à deux dérivés quinoléïques :

CH_3 ; CHOH—CCl_3 ; OH ; N

(I)

CCl_3 ; CO—CH_3 ; OH ; N

(II)

A priori, la formule (II) paraît déjà peu compatible avec la consommation de 4 mol de soude. De plus, le produit en question ne réagit ni avec l'hydroxylamine, ni avec l'hydrate d'hydrazine. Par contre, il réagit avec le chlorure de paranitrobenzoyle pour donner des paillettes microscopiques jaunes chamois fondant vers 230° et contenant 7,04 % d'azote. Ce chiffre correspond à la formation d'un diparanitrobenzoate $C_{26}H_{16}O_8N_3Cl_3$ pour lequel N % 6,95. Autrement dit, la seule formule possible est la formule (I) qui correspond à la cyclisation normale des anilides β-cétoniques, mettant en jeu la forme énolique de la fonction cétone.

Aucun des composés précédents n'a encore été décrit dans la bibliographie

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydrazino-éthers monosubstitués et sur l'examen du pouvoir tuberculostatique des hydrazino-éthers isonicotiques correspondants.* Note de M. **David Libermann**, Mlle **Françoise Grumbach** et M. **Noël Rist**, présentée par M. Marcel Delépine.

En faisant réagir les halogénures d'alcoyles avec les hydrazides sodés on obtient les hydrazino-éthers monosubstitués, indépendamment des proportions de réactifs mises en œuvre. Les propriétés tuberculostatiques de certains de ces produits sont mises en évidence.

Les hydrazides forment facilement des dérivés sodés, soit par l'action du sodium dans le xylène bouillant, soit, plus simplement, par l'action de l'éthylate de sodium en milieu alcoolique. Déjà Curtius (1) avait envisagé une tautomérie possible avec l'intervention de la forme énolique. Tout récemment Fallab et Erlenmeyer (2), en étudiant les complexes que forme l'hydrazide isonicotique avec le cuivre, sont parvenus à démontrer que l'isoniazide agissait comme un pseudo-acide et libérait des cations hydrogène au contact des ions cuivriques.

Lorsque l'on fait réagir une quantité équimoléculaire de bromure de butyle normal sur l'hydrazide isonicotique sodé dans l'alcool, on constate la précipitation de BrNa, mais le produit de la réaction, isolé avec un rendement de 38 % se révèle comme étant le butylhydrazino-butyl-éther isonicotique. En doublant les quantités de bromure de butyle et de sodium on obtient le même produit avec un rendement de 80 %. Pour comprendre le mécanisme de cette réaction, il faut envisager l'hydrazino-éther non substitué, formé primitivement, comme un pseudo-acide plus fort que l'hydrazide de départ.

A notre connaissance un seul exemple d'hydrazino-éther monosubstitué a été cité jusqu'à présent. Stolle et Benrath (3) ont préparé le *n*-propylhydrazino *n*-propyléther benzoïque en chauffant le dibenzoylhydrazide sodé avec un fort excès de bromure de propyle en tube scellé à 160°.

Le même corps s'obtient en faisant réagir 2 M de bromure de propyle sur 1 M de benzoylhydrazide en présence de 2 M d'éthylate de sodium dans l'alcool. Recristallisé dans l'éther de pétrole, il fond à 101° (S. et B. 100°), bromhydrate F 208° (S. et B. 209°).

Analyse. — Trouvé % : C 70,44 ; H 8,76 *au lieu de* C 70,90 ; H 9,09.

La constitution de ce produit a été établie sans équivoque, étant donné que les deux autres isomères possibles ont été préparés par l'action du chlorure de

(1) *J. prakt. Ch.*, 50, 1894, p. 275.
(2) *Experientia*, 8, 1952, p. 298.
(3) *J. pr. Ch.*, 70, 1904, p. 263.

benzoyle sur les dipropylhydrazines correspondantes. Ils fondent à 129 et 127° respectivement.

A titre d'exemple nous précisons le mode de préparation de l'isoamylhydrazino-isoamyléther isonicotique, $C_{16}H_{27}ON_3$.

N⟨ ⟩—C=N.NH C_5H_{11} (iso)
|
OC_5H_{11} (iso)

On dissout 1,5 g de Na dans 30 cm³ d'alcool absolu et l'on ajoute 4,1 g d'isoniazide qui se dissout rapidement. On ajoute 9 g de bromure d'isoamyle et on laisse au repos 3 jours. On essore et l'on verse le filtrat dans 4 volumes d'eau. Après quelques heures, on essore le précipité formé. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle, il fond à 119,5°. Rendement 6,65 g (80 %).

Analyse. — Trouvé %, C 69,36; H 9,67 au lieu de C 69,30; H 9,74.

Les hydrazino-éthers monosubstitués isonicotiques suivants ont été préparés : de *n*-butyle F 122°; d'isobutyle F 96-97°; d'heptyle *n* F 70-71°; d'octyle *n* F 70-71°; de lauryle *n* F 74°; de benzyle F 160-161°; de phényléthyle F 150°.

Les dérivés suivants ont été préparés sous la forme de leurs dichlorhydrates, les bases étant trop solubles dans l'eau : d'éthyle F 191-192°; d'isopropyle F 194°; de propyle *n* F 208-209°; de butyle secondaire F 222°.

N⟨ ⟩—C=N.NHR
|
OR

R.	P. M.	*In vitro.* conc. Inhib (**).	*In vivo* (*). Dose active.	R.	P. M.	*In vitro.* conc. Inhib (**).	*In vivo* (*). Dose active.
C_2H_5, 2 ClH.....	267	0,6 γ	0,1–0,2 mg	C_5H_{11} iso.....	289	40 γ	Non éprouvé
C_3H_7 *n*, 2 ClH...	294	>40 γ	0,1–0,2	C_7H_{15} *n*......	333	2,5 γ	Inactif 0,2 mg
C_3H_7 iso, 2 ClH..	294	>40 γ	0,1 mg	C_8H_{17} *n*......	361	2,5	Non éprouvé
C_4H_9 *n*..........	250	40 γ	0,2	$C_{12}H_{25}$ *n*......	473	>40 γ	Inactif 0,4 mg
C_4H_9 iso.........	250	10 γ	Non éprouvé	$C_6H_5CH_2$.....	317	20 γ	Inactif 0,1 mg
C_4H_9 sec, 2 ClH..	321	1,2 γ	0,1 mg	$C_6H_5CH_2CH_2$.	345	10 γ	Non éprouvé
				Isoniazide	137	0,04	0,025

(*) Empêchant toute lésion chez la Souris de 15 à 20 g au 25ᵉ jour.

(**) Concentration inhibitrice en γ/cm³ de milieu liquide de Youmans au sérum.

Les techniques employées ont été précisées par ailleurs [Freire, Rist et Grumbach (4)].

(4) *Ann. Inst. Pasteur*, **81**, 1951, p. 407.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude structurale des soi-disants « hypochlorites d'aryle », les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3.* Note de MM. **Léon Denivelle, Roland Fort** et **Jean Favre**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'application de méthodes physiques, déterminations de spectres infrarouges, ultraviolets et mesures de susceptibilités magnétiques, prouve que les produits décrits comme des hypochlorites aromatiques possèdent un groupe cétonique. Ce sont, en fait, des chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3.

Une publication de P. P. Shorigin et M. I. Gostev [1] établissant par l'étude du spectre Raman, qu'un composé préparé par eux, de formule globale C_6OCl_6, de coloration jaune et fondant à 51°, est l'hypochlorite de pentachlorophényle, nous a incités à exposer dans deux Notes précédentes [2] les résultats d'une partie de nos recherches sur un composé identique et sur des composés du même type jusqu'alors inconnus. Les modes de formation de ces composés et certaines de leurs propriétés chimiques, analogues à celles des hypochlorites d'alcoyle, nous permettaient de supposer qu'il s'agissait d'esters de l'acide hypochloreux mais nos recherches n'avaient pas comporté jusqu'alors de déterminations de structures par voie physique, susceptibles de confirmer cette hypothèse.

Nous avons pensé trouver dans les résultats des mesures de Shorigin et Gostev la preuve physique attendue de l'existence de ces esters et, à leur suite, nous avons attribué cette structure au dérivé du pentachlorophénol préparé indépendamment par les deux laboratoires ainsi qu'à nos divers composés du même type. Or, en poursuivant nos travaux, nous avons été amenés à reprendre l'étude par voie physique de la structure de ces soi-disants « hypochlorites aromatiques » et nous nous sommes aperçus que les différentes méthodes employées, concordent à faire rejeter la structure aromatique [3] que nous avions admise et à prouver la présence d'un groupe cétonique dans les divers produits, considérés dans l'état où ils sont soumis aux mesures physiques. Nous sommes conduits ainsi à attribuer aux soi-disants « hypochlorites », une structure (C) de chlorocyclohexadiène-1.5 one-3 dérivée des *o*-quinones, car nous connaissons déjà leurs isomères-1.4, dont la structure (B) *p*-quinonique est bien établie [4]. Nous reportant à nos résultats antérieurs sur l'isomérisation des soi-disants « hypochlorites d'aryle » en chlorocyclohexadiène-1.4 ones-3,

---

(1) *J. Phys. Chim. U. R. S. S.*, **24**, 1950, p. 938.

(2) L. Denivelle et R. Fort, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1514 et 1658.

(3) M. le professeur Shorigin, au cours d'une conversation privée le 9 juillet 1953, au Congrès de Chimie Moléculaire, nous a confirmé que les conclusions de sa Note (1) sont erronées; il s'est aperçu que la bande $>C=O$ très faible en Raman a échappé à ses premières investigations.

(4) E. Barral, *Thèse*, Paris, 1895.

nous signalons cette transformation remarquable de composés à structure quinonique ortho (C) en leurs isomères para (B).

(A) → (C) jaune → (B) incolore

Spectres d'absorption dans l'infrarouge. — Nous avons comparé le spectre de chacun des phénols (A) décrits dans nos Notes [2], aux spectres de leurs deux dérivés surchlorés isomères, l'un incolore (B) à structure *p*-quinonique, l'autre jaune (C), considéré à tort comme un ester hypochloreux.

Dans les spectres de (B) et de (C), on note la présence d'une bande forte vers 1700 cm^{-1}, due à une fonction cétonique; cette fréquence est celle à laquelle on doit s'attendre pour un groupe C=O inclus dans un cycle où il se trouve conjugué avec des liaisons C=C. On remarquera cependant une élévation de la fréquence en passant de (B) à (C), dont les nombres d'ondes sont respectivement 1700 et 1720 cm^{-1}. Les coefficients d'absorption sont voisins : 24,5 mol/mm pour (B) et 22,0 mol/mm pour (C). Les spectres des trois composés (A), (B) et (C) sont, dans chaque série, totalement différents, ce qui implique des structures différentes pour (A), (B) et (C). Comme par ailleurs (C) contient un groupe cétonique, sa structure ne peut être aromatique; ses caractéristiques spectroscopiques peuvent être celles d'une cyclohexadiène-one.

Spectres d'absorption dans l'ultraviolet. — Nous avons comparé les spectres des isomères (B) et (C) à ceux des *p*- et *o*-quinones chlorées en solution dans l'iso-octane. Le remplacement d'un groupe >C=O par un groupe $>C=Cl_2$, lors du passage du chloranile à l'hexachlorocyclohexadiène-1.4 one-3, provoque un effet hypsochrome de l'ordre de 4800 cm^{-1}, le coefficient d'extinction restant de l'ordre de 22 000.

Or, la comparaison des spectres de la tétrachloro *o*-quinone et du composé (C), dont les formules globales diffèrent par le remplacement d'un O par deux Cl, indique pour ce dernier un nombre d'ondes supérieur de 4900 cm^{-1}, soit le même effet que celui qui correspond au remplacement d'un groupe >C=O par un groupe $>C=Cl_2$ dans le chloranile. Par ailleurs, les coefficients d'extinction sont du même ordre de grandeur, soit respectivement 2100 et 3300.

On peut déduire de l'intensité des bandes correspondant pour des diènones au maximum d'absorption, que des coefficients d'extinction élevés correspondent à des systèmes complètement transoïdes comme c'est le cas pour les composés *p*-quinoniques, alors que les coefficients d'extinction de faible valeur pour la tétrachloro *o*-quinone et le dérivé (C), correspondent à une structure cisoïde; d'où, une précision nouvelle quand à la structure des composés (C) que nous devons considérer comme les chlorocyclohexadiène-1.5 ones-3 correspondants aux *o*-quinones.

Susceptibilités magnétiques moléculaires. — Le calcul dans le cas des dérivés du pentachlorophénol donne, d'après la systématique de P. Pascal ([5]), pour l'ester hypochloreux et pour une chlorocyclohexadiène one isomère, des susceptibilités magnétiques respectives de -160.10^{-6} et -144.10^{-6}. La différence entre ces deux valeurs tient essentiellement à la présence d'un noyau benzénique dans le cas de l'ester. Or, les mesures effectuées ([6]) sur les deux isomères surchlorés du pentachlorophénol donnent le même nombre voisin de $-144{,}8.10^{-6}$; ce qui exclut donc toute structure benzénique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Rôle de la dureté des supports dans l'épitaxie.* Note de M. **Jean-Claude Monier**, transmise par M. Charles Mauguin.

A. Neuhaus ([1]) faisait remarquer qu'il y avait très peu d'épitaxies artificielles connues, sur des espèces cristallines de dureté Mohs comprises entre 3,5 et 5, et que celles sur des espèces cristallines de dureté Mohs supérieures à 5 étaient exceptionnelles.

Cette constatation est parfaitement exacte, mais elle n'est pas significative en elle-même. En effet, il paraît logique, si l'on compare les nombres respectifs des épitaxies sur les espèces de dureté Mohs, d'une part inférieure et d'autre part supérieure à 5, de tenir compte du nombre d'espèces possédant un bon clivage dont on dispose dans chacun de ces groupes. Une revue des espèces minérales nous montre qu'il y a très peu d'espèces cristallines de dureté Mohs supérieure à 5 qui possèdent un bon clivage et qui par conséquent sont utilisables comme supports dans l'épitaxie.

Aucun auteur, à notre connaissance, n'a cherché systématiquement à obtenir des épitaxies sur des supports de dureté supérieure à 5, c'est pourquoi nous avons fait quelques essais. Nous avons produit ces épitaxies par sublimation sur des clivages frais.

Dans le tableau figurent les cinq supports de dureté supérieure à 5, que nous avons utilisés : le disthène, l'orthose, l'euclase, la topaze, le diamant ([2]), sur lesquels nous avons obtenu 12 épitaxies.

L'examen des résultats décrits dans une autre publication ([3]) indique que nous avons utilisé vingt-trois supports de dureté Mohs inférieure à 5 pour obtenir un peu plus d'une centaine d'épitaxies.

([5]) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, 233, 1951 p. 1078.

([6]) Mesures effectuées par M. J. Hoarau, Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne

([1]) *Angew. Chem.*, 64, 1952, p. 158.

([2]) Échantillon mis à notre disposition par M. le Colonel Vésignié.

([3]) J.-C. Monier, *Thèse*, Paris, 1953.

Le nombre de résultats positifs obtenus, rapporté au nombre de supports utilisés, est du même ordre de grandeur pour les deux catégories de supports (dureté < 5, dureté > 5). D'autre part, la qualité des épitaxies est aussi bonne dans un groupe que dans l'autre, nous pouvons citer comme exemples ceux de l'arsénolite sur le diamant et sur le graphite ou les halogénures alcalins.

En ce qui concerne la corrélation envisagée par Neuhaus entre la dureté du support et la température minimum à laquelle il doit être porté pour permettre l'épitaxie, nous n'avons pas fait de repérage systématique des températures les plus basses auxquelles doit être amené chaque support pour qu'il oriente une substance donnée; nous avons seulement cherché la température qui donne la meilleure cristallisation.

De ce dernier point de vue nous constatons dans le tableau que les températures sont indépendantes du support sur lequel est effectuée l'épitaxie, mais sont liées à l'espèce cristalline.

Supports.	D.	t° C.	Dépôts.
Disthène	4 suivant [001]	140	Hexaméthylènetétramine
	6 » [010]	120	*p*-aminophénol
		190	As_4O_6
		env. 550	Sb_4O_6
Orthose	6	130	$HgBr_2$
		135	HgI_2
Euclase	7,5	130	$HgBr_2$
		135	HgI_2
Topaze	8	135	HgI_2
		190	As_4O_6
Diamant	10	135	HgI_2
		190	As_4O_6

D, dureté Mohs du support;
t° C, température du support pendant que s'effectue le dépôt.

Les températures des supports sont par conséquent basses comparativement aux températures nécessaires pour produire une activation de ces supports.

(Sur les supports de dureté Mohs inférieure à 5 nous avons obtenu des épitaxies de chaque espèce pour une température des supports qui est la même que celle à laquelle nous avons obtenu les épitaxies sur des supports de dureté Mohs supérieure à 5).

La grande dureté du support n'est donc pas un obstacle à l'obtention des épitaxies.

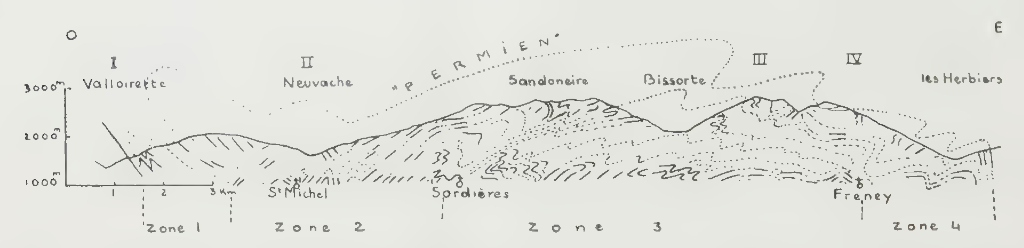
GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique de la zone houillère briançonnaise en Maurienne.* Note (*) de M. **Jean Fabre**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une coupe tectonique objective de la zone houillère briançonnaise dans sa partie la plus large (dans la vallée de l'Arc entre Saint-Michel-de-Maurienne et Modane) montre de l'Ouest à l'Est, la direction générale des couches étant Nord-Sud :

1° Sur 1 km, des plis aigus déversés vers l'Ouest (col des Encombres) correspondant au charriage de la zone houillère sur la zone subbriançonnaise, pendage Est 45 à 90°.

2° Sur 3 km, plis droits, parfois asymétriques, avec couches redressées dans la partie orientale de cette zone (1).

3° Sur 7 km (de Sordières à Freney), plis couchés : on observe de nombreuses charnières, soit couchées, soit déversées, dans la proportion de quatre charnières couchées vers l'Est pour une vers l'Ouest.



Coupe schématique du houiller briançonnais dans la vallée de l'Arc. — I, Synclinal des Sétaz des Encombres; II, Synclinal de la Masse; III, Synclinal du Thabor, de Péclet; IV, Synclinal d'Arplane.

L'ampleur de ces plis est difficile à mettre en évidence. S'il est vraisemblable que certaines de ces charnières appartiennent à des replis locaux, j'ai pu montrer l'existence d'un grand pli à demi-couché vers l'Est, dont on suit la charnière depuis la cote 1900 jusqu'à la cote 3 000 et sur 12 km du Sud au Nord (Roc de la Pelle, pointe de la Sandoneire, mont Brequin).

Ce pli paraît être un anticlinal [veine renversée dans son flanc inverse, au-dessus des chalets de la Lozière (2) s'enracinant dans la zone de couches verticales situées entre Sordières et Saint-Michel], couché sur un synclinal dont la charnière complexe est visible dans les escarpements situés en face d'Orelle (3). Dans cette zone de plis couchés les pendages sont très variables

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) A. Favre, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), 18, 1860, p. 47-53.

(2) $x = 928,2$, $y = 334,3$, $z = 2100$ m.

(3) « Contournement des grès » signalés par Ch. Lory, in *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (2), 18, 1861, p. 731-741.

contrastant avec la régularité de la schistosité qui, confondue avec la stratification, a été représentée sur les coupes des anciens auteurs.

4° Au delà, sur 3 km, retombée Est de l'anticlinorium (4).

Il n'y a plus de plis couchés, mais la structure du houiller est compliquée par l'existence d'une direction de plis Est-Ouest (F. Ellenberger).

Conclusions. — *a.* L'éventail briançonnais est particulièrement évident lorsque l'on ne considère qu'une partie de la zone houillère, soit les zones 1, 2 et 3 décrites plus haut, la zone 4 étant masquée, ce qui se passe par exemple lorsque l'on fait la coupe à quelques kilomètres au Nord.

b. L'existence de ces plis couchés vers l'Est met en évidence le rôle tectonique important qu'a dû jouer, au plissement alpin, pour le houiller briançonnais, la présence à proximité, de la masse probablement plus rigide du cristallin d'Ambin et du Permohouiller métamorphique de la Vanoise. Des observations analogues ont pu être faites plus au Nord, en Tarentaise, où j'ai pu mettre en évidence, par l'étude des toits et des murs de veines dans la mine de Montgirod, l'existence, dans une série isoclinale à pendage Ouest, 45 à 60°, d'un anticlinal et deux synclinaux déversés vers l'Est. M. J. Sarrot caractérisant ces veines par leurs diagrammes de rayons X et leur radioactivité est parvenu à une structure analogue, quoique plus complexe (5).

c. Précisons que ces charnières de plis couchés, révélant une tectonique plutôt souple, s'observent non seulement dans la série schisto-gréseuse à anthracite qui enveloppe l'anticlinal houiller, mais encore dans les grès quartzites et les arkoses compactes qui forment le cœur de cet anticlinal.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge liasique de la riche faune à Polypiers, dite « sénonienne », de Raha Zerga (région d'Aïn Sefra, Atlas Saharien occidental).* Note (*) de MM. **André Cornet**, **Denis Galmier** et **Gabriel Lucas**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au cours de l'automne 1950, l'équipe de prospection du Bureau de Recherches Minières de l'Algérie dirigée par l'un de nous crut avoir retrouvé le Sénonien à Polypiers (*Cyclolites ellipticus*) signalé par G. B. M. Flamand (1), en 1911, au Raha Zerga, au pied du djebel el Arar, à 60 km au Nord-Ouest d'Aïn-Sefra, dans le chaînon de l'Antar-Guettar (Atlas

(4) W. Kilian, *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 100.

(5) *Diplôme Études sup. Fac. Sc.*, Grenoble, 1952.

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *Recherches géologiques et géographiques sur le Haut Pays de l'Oranie et sur le Sahara*, Lyon, 1911, p. 636.

Saharien occidental). Lors de visites communes, deux d'entre nous, puis tous les trois, avons dû, devant l'évidence stratigraphique, abandonner cette idée de Sénonien : les couches à Polypiers, contenant beaucoup d'autres espèces en dehors des prétendus *Cyclolites*, sont en effet interstratifiées dans la série jurassique, à la base des marnes déjà rapportées par Flamand au Toarcien et à l'Aalénien.

Le Raha Zerga est, dans un anticlinal orienté NNE-SSW, une boutonnière couronnée de toute part par de puissantes dolomies, dites du Dogger.

Son flanc oriental est abaissé par faille, et ne montre pratiquement que ces dolomies.

La coupe complète, depuis le cœur de l'anticlinal vers l'Ouest, donne :

11. Dolomie grenue claire, dite du Dogger.

10. Calcaire pseudoolithique en bancs durs.

9. Marnes avec bancs de calcaires argileux.

8. Gros bancs de brèche calcaire grossière, alternant avec des calcaires argileux à patine blanche.

7. Marnes avec bancs calcaires, très riches en Polypiers (niveau à faux *Cyclolites*).

6. Calcaire argileux gris, passant à un calcaire à Pachyodontes.

5. Calcaire à Polypiers et chailles, calcaires argileux gris et dolomies.

4. Dolomies.

3. Calcaire gris foncé à Ammonites, chailles et Polypiers silicifiés.

2. Dolomie.

1. Calcaire argileux gris foncé à *Cancellophycus*, accidents siliceux et quelques intercalations à Polypiers.

Les bancs 3 ont fourni (déterminations G. Dubar) : *Aequipecten semireticulatus*, *Harpax papillata*, *Dubarechinus*, c'est donc du Domérien; dans les bancs 6 et 7 ont été trouvés un *Murleyiceras*, un *Dactylioceras*, *Lytoceras rubescens* Dumortier, *Hildoceras bifrons*, une *Dumortieria*, du Toarcien; enfin, les collections de la Faculté des Sciences d'Alger contenaient, venant de Raha Zerga, un *Lytoceras* probablement du Domérien inférieur et des Harpoceratidés sans doute toarciens.

Le banc 7, en outre, a fourni une faune de Polypiers extrêmement riche, qui a été soumise à M. J. Alloiteau. Une étude sommaire lui a permis de reconnaître la présence de quelques 80 espèces, réparties en une cinquantaine de genres, parmi lesquels des Stromatoporoïdés, *Heptastylopsis*, *Oppelismilia*, *Procyclolites*, *Haplarea*, *Thecoseris*, *Cyathophyllia*, tous genres du Trias supérieur et du Jurassique, parmi lesquels seul *Haplarea* monte dans le Crétacé supérieur. Les très nombreux exemplaires confondus par Flamand avec *Cyclolites ellipticus* appartiennent en réalité à un genre nouveau (*Ellipsoïdastrea* Alloiteau *in litteris*) : il s'agit seulement d'une

convergence morphologique extrêmement frappante. Cette faune a les plus grandes affinités avec celle des Beni Tadgit du Domérien, découverte par N. Menchikoff ([2]) et étudiée par G. Dubar ([3]), mais elle se trouve dans un faciès beaucoup plus vaseux, et semble bien toarcienne.

De ces observations, il résulte que :

1° Il n'y a pas de Crétacé supérieur discordant sur le Jurassique au cœur de l'anticlinal du djebel Guettar.

2° La présence du Domérien, inconnue jusqu'à maintenant dans ce chaînon, est démontrée.

3° Les brèches grossières interstratifiées dans le Toarcien ou l'Aalénien témoignent d'évènements brutaux à cette époque (tremblements de terre ?).

4° Une faune de Polypiers extrêmement riche y prospérait au Toarcien.

GÉOLOGIE. — *Le passage du Crétacé au Tertiaire en Haute-Mésopotamie occidentale.* Note de M. **Jean Mercier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'épaisse série sédimentaire (400 m) qui apparaît dans la zone axiale de la large voussure anticlinale de la Haute-Mésopotamie occidentale est essentiellement constituée par des marnes devenant de plus en plus crayeuses de la base au sommet. Sa stratigraphie ne peut être établie que par l'étude des Foraminifères en raison de l'absence d'autres organismes.

Le terme inférieur de cette série est représenté (Kara tepe, près d'Urfa) par des marnes de couleur lie de vin contenant : *Globigerinella æquilateralis* Brad., *G. aspera* Ehr., *Globigerina cretacea* d'Orb., *Globotruncana Linnei* d'Orb., *G. Lapparenti* Brotz., *G. globulosa* Tokay, *Gumbelina globulosa* Ehr. Ces dépôts sont placés dans le Campanien.

Au-dessus, des marnes crayeuses blanches abritent la même microfaune, mais on note : l'apparition de *Globotruncana Stuarti* de Lapp., la raréfaction de *Globigerinella* compensée par l'abondance de *Gumbelina* avec des formes de grande taille. La présence de *G. Stuarti*, peu fréquente, associée à des formes campaniennes fait considérer ces marnes comme des couches de passage du Campanien au Mæstrichtien.

Le Mæstrichtien débute par un niveau de quelques mètres d'épaisseur de calcaires gréseux, à grain très fin. La roche est pétrie de Foraminifères, condition liée à son faciès détritique; on reconnaît : *Gumbelina globulosa*, *Globotruncana Lapparenti*, *G. Linnei*, *G. Stuarti*, *Rotalia Cayeuxi* de Lapp.

([2]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, **6**, 1936, p. 131-141.

([3]) *Notes et Mém. Service géol. Maroc*, n° **68**: 1948, 248 pages, 30 planches.

Puis, le faciès marno-crayeux se rétablit, avec des incidences de bancs plus calcaires et des récurrences locales du faciès de calcaires gréseux. L'ensemble de l'étage est caractérisé par *Globotruncana Stuarti*, *Gumbelina globulosa* et *Rotalia Cayeuxi*.

Sans transition, on passe ensuite à des marnes très crayeuses, franchement blanches, qui renferment : *Globorotalia* (formes à carènes très aiguës), *Globigerina bulloïdes* d'Orb., *Uvigerina*, *Eponides*, *Bulimina*, *Gumbelina* (individus de petite taille). Ces marnes sont classées dans l'Éocène inférieur.

L'examen des microfaunes successives et de leur représentation générique quantitative donne les résultats suivants :

Globigerinella, très abondante dans le Campanien, se raréfie au Mæstrichtien et ne se rencontre qu'exceptionnellement dans l'Éocène inférieur. *Globigerina*, par contre, assez rare dans les couches du Crétacé, est fréquente à l'Éocène inférieur. *Globotruncana*, dont les espèces caractérisent les différents termes du Crétacé supérieur, assez rare dans le Campanien, est abondant dans le Mæstrichtien et inconnu dans l'Éocène inférieur. *Globorotalia* apparaît soudain, avec une forte fréquence, dans l'Éocène inférieur. *Gumbelina*, abondant au Mæstrichtien avec des formes de grande taille, est rare dans le Campanien et persiste dans l'Éocène inférieur, avec une faible représentation d'individus de petite taille.

En conséquence, la stratigraphie de la série marno-crayeuse qui s'est déposée pendant le Crétacé supérieur et l'Éocène inférieur en Haute-Mésopotamie occidentale s'établit ainsi :

Éocène inférieur : Marnes blanches à *Globorotalia*.

Mæstrichtien : Marnes blanches et calcaires gréseux à *Globotruncana Stuarti* et à *Gumbelina*.

Campano-mæstrichtien : Marnes blanches à *Globotruncana Lapparenti*, *G. Stuarti* et à *Gumbelina*.

Campanien : Marnes lie de vin à *Globotruncana Linnei*, *G. Lapparenti* et à *Globigerinella*.

La limite entre le Crétacé et le Tertiaire, indiscernable lithologiquement, est nette au point de vue paléontologique; elle se situe entre les couches à *Globotruncana*, *Gumbelina*, *Globigerinella* et les couches à *Globorotalia* et coïncide pratiquement avec le délit séparant le dernier banc crétacé du premier banc tertiaire superposé.

Ces résultats sont identiques à ceux donnés par Tromp pour le faciès arabique du Crétacé supérieur et de l'Éocène inférieur; ils les complètent par quelques précisions pour la Haute-Mésopotamie (¹). Les changements de microfaunes, les substitutions d'un genre à un autre comme forme

---

(¹) Tromp, *J. Paleont.*, 23, n° 6, 1949.

dominante et par suite caractéristique d'une zone dans un faciès où l'on ne remarque, au point de vue sédimentation, aucun indice qui paraisse leur être lié, montrent un synchronisme étroit qui leur confère une remarquable valeur stratigraphique dans le vaste domaine du Moyen-Orient.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le cordon littoral de 25-30 m, le long de la côte vendéenne.* Note de Mme **Mireille Ters**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Au Sud-Est des Sables-d'Olonne, la bordure littorale est constituée par des surfaces emboîtées, formant des bandes parallèles à la côte actuelle : les surfaces de 40-45 m, de 25-30 m et de 10-12 m. Les ruptures de pente sont généralement masquées par des couches de head et de limon éolien, ainsi que par des dunes perchées, installées sur la plate-forme de 12 m. Sur la surface de 25-30 m, on observe en de nombreux points d'intéressantes accumulations de blocs roulés silicifiés.

1. *Entre la Pironnière et le ruisseau de Tanchet*, une formation de blocs roulés s'étale sur 1,5 km de long et 0,5 km de large. Dans une carrière creusée en 1943, à 500 m à l'Ouest du village, on observait : à la base, du gneiss mal aplani; au-dessus, une couche de 0,5 à 1 m de sable rouge et de gravillon de quartz roulé. L'analyse morphoscopique du sable montre qu'il ne porte pas trace d'usure dans l'eau, mais qu'il est très éolisé. Sur le sable, une couche de 0,25 à 2 m de blocs et de galets de Lias silicifié, dont la taille va de 0,02 à 0,4 m. Ils sont polis, plus ou moins arrondis et creusés de cupules de 1 à 10 cm de diamètre. Leur surface est recouverte d'une patine blanche, dont l'épaisseur atteint 4 mm. Beaucoup sont redressés et éclatés. Ils sont empâtés dans une argile jaune de solifluction; la surface supérieure de la couche de blocs est horizontale (à 29 m). Au-dessus, s'étend une nappe de limon éolien de 0,75 m d'épaisseur.

A 300 m au Sud-Ouest de cette carrière, sous les blockhaus, l'accumulation a plus de 5 m d'épaisseur. A 150 m à l'Ouest, à 100 m au Nord de la carrière, au village de la Pironnière, et dans le bois de pins à 200 m au Sud du village, la formation repose sur les terrasses de 25-30 m des ruisseaux de Tanchet et de la Pironnière constituées surtout d'argile rouge.

2. *Autour de la ferme du Retail, à la ferme de Beauregard et à* 300 m *à l'Ouest de cette dernière*, des blocs identiques à ceux de la Pironnière sont accumulés à l'altitude de 25 m; ils reposent sur du gravillon roulé.

3. *A* 500 m *au Nord-Ouest des Eaux*, au Nord du calvaire, s'allonge une butte de direction Nord-Ouest-Sud-Est, longue de 500 m (surface à 30 m); elle domine de 4 m la plate-forme horizontale de micaschistes qui s'étend vers le Sud. En contre-bas de cette butte sont accumulés des

blocs silicifiés, sur une épaisseur de 2 à 3 m et une largeur de 30 m. La butte est constituée de blocs et la formation s'étend, presque horizontale, jusqu'à la ferme de la Michelière, à 2 km au Nord, où la surface des blocs est à 31 m.

4. *A la Levraudière*, à 3 km au Sud de Moutiers-les-Mauxfaits, à l'altitude de 33 m, on observe, de la ferme jusqu'à 200 m au Sud, de nombreux blocs de Charmouthien silicifié; ils sont arrondis, polis, creusés de cupules et atteignent 0,6 m de long.

5. *A la Rabretière*, la terrasse de 25 m du Troussepoil, constituée par de l'argile rouge et bleue, est recouverte par des blocs silicifiés, marrons ou blancs, à cupules, identiques aux précédents. L'altitude en est à 30 m.

6. *A* 300 m *au Nord-Est de Templerie*, à 2 km au Nord du Givre, abondent les blocs silicifiés de 0,2 à 0,4 m, blancs ou marrons, polis et rongés de gouttières et de cupules de 1 à 10 cm de profondeur, encore remplies de gravillon (altitude à 30 m).

7. *Au tertre de Fontaine*, sur le sable rouge de la terrasse fluviatile de 25-30 m (considéré jusqu'ici comme pliocène), repose la même formation de blocs empâtée dans du head (surface à 30 m).

Origine et date de cette formation. — Relevons les faits suivants :

1° Les blocs sont toujours accumulés sur une plate-forme de 25-30 m, large de 1 à 6 km, parallèle à la côte rocheuse actuelle et perpendiculaire aux cours d'eau qui la traversent.

2° Les blocs sont roulés, polis, marqués de chocs en « coups d'ongle » et creusés de cupules. On peut observer le façonnement de blocs semblables sur la côte actuelle, en particulier au Caillola, à Bourgenai où ils sont accumulés au pied de la falaise; les fissures de la roche silicifiée sont agrandies; les points faibles sont burinés par les tourbillons d'eau chargés de sable, au moment de la haute mer; *les cupules et les rigoles ainsi formées sont absolument identiques à celles des blocs étudiés.*

3° Ces blocs se sont accumulés *sans ciment*, comme dans les pouliers actuels, et n'ont été que plus tard enrobés dans du head.

4° Ils recouvrent fréquemment la terrasse fluviatile de 25-30 m (La Pironnière, Les Eaux, La Rabretière, Fontaine).

5° Ils sont toujours constitués par du Charmouthien silicifié et non par des galets de quartz, comme ceux de la terrasse fluviatile de 25 m.

Ainsi cette formation ne peut être qu'un ancien cordon littoral, reposant sur une plate-forme d'abrasion marine de 25 m, l'altitude maximum atteinte par les blocs étant de 33 m. La longueur totale de ce cordon, aujourd'hui discontinu, est de 27 km, du ruisseau de Tanchet à Templerie; mais il est probable qu'il se prolonge vers l'Est. Les blocs forment parfois des cordons parallèles, à quelques kilomètres de distance, tels ceux de la Levraudière et de Fontaine.

Puisque ce cordon littoral recouvre la terrasse fluviatile de 25 m, *et qu'il est antérieur à la plate-forme d'abrasion de* 12 m, *qui s'emboîte dans celle de* 25 m, *il fournit la preuve d'un stationnement de la mer entre* 25 *et* 30 m, *au niveau dit « tyrrhénien »*. Ce poulier s'est étalé sur une surface préalablement aplanie et remblayée presque horizontalement par les sédiments de la terrasse fluviatile de 25-30 m, ce qui explique l'absence de falaises en arrière du cordon littoral.

Phénomènes périglaciaires affectant le cordon littoral. — Pendant le Moustérien (¹), les blocs de surface ont éclaté, puis des nappes de solifluction ont empâté le poulier et l'ont partiellement entraîné vers la côte actuelle.

Remarques. — 1° Le sable éolisé de la Pironnière, provient probablement du remaniement des dunes désertiques du Quaternaire ancien (²).

2° La patine brune de certains des galets remaniés sur le cordon littoral résulte de leur enfouissement dans l'argile rouge de la terrasse fluviatile de 25 m, qui a provoqué une *patine d'imbibition*.

RADIOMÉTÉOROLOGIE. — *Fluctuations du champ électromagnétique dues à la turbulence, à l'extrémité d'un trajet de propagation en visibilité directe.* Note de M. **Jean Voge**, présentée par M. Pierre Lejay.

Megaw (¹) a traité ce problème dans l'hypothèse du spectre de turbulence physiquement le plus probable. Nous nous proposons de faire le calcul pour le spectre de Taylor, moins correct mais d'une utilisation théorique souvent plus simple. Ce spectre est caractérisé par une loi de corrélation entre les fluctuations d'indice de réfraction en $e^{-r/l}$, r étant la distance et l l'échelle intégrale de turbulence (ordre de 10 à 100 m, suivant l'altitude). Soit D la longueur d'un trajet de propagation ER, λ la longueur d'onde, $\bar{n}$ la valeur quadratique moyenne des fluctuations d'indice, a_s la dimension minimum des cellules de diffusion ($a_s \ll l$, ordre du centimètre). Soient E_0 et E_T l'amplitude du champ reçu en espace libre et celle (quadratique moyenne) du champ fluctuant de diffusion.

a. $D > l^2/\lambda$ (*ondes ultra-courtes, aux distances assez grandes*). — Pour un élément de volume dV entourant un point M de l'espace on a, d'après Booker et Gordon (²), en supposant pour le moment des aériens omnidirectionnels et un

(¹) M. Ters, *Bull. Ass. Géogr. fr.*, nᵒˢ 232-233, Mars-Avril 1953, p. 78-87.

(²) M. Ters, *Bull. Soc. géol. fr.*, séance du 18 Mai 1953 (sous presse).

(¹) *Proc. Inst. Electri. Eng.*, 3, III, n° 63, 1953, p. 1.

(²) *Proc. Inst. Rad. Eng.* 38, 1950, p. 401

facteur de polarisation égal à 1 :

$$(1) \qquad \frac{dE_T^2}{E_0^2} = \frac{1}{2} u \frac{n^2}{\lambda} \frac{D^2 \, dV}{D_1^2 D_2^2 \left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + u^2 \right)^2},$$

où $u = \lambda / 4\pi l$ (ordre de 10^{-2} à 10^{-4}), où D_1 et D_2 sont les distances EM et MR et où $\theta = \pi - \widehat{EMR}$. On posera $h^2 = D_1 D_2 \sin^2 \theta/2$. Les surfaces $h =$ const. sont ellipsoïdales de révolution, de foyers E et R (comme les ellipsoïdes de Fresnel) et de petit axe égal à h. Un point de l'ellipse méridienne peut être défini par sa distance à ER, $Y = h \cos\alpha (-\pi/2 \leq \alpha \leq \pi/2)$. Un calcul simple montre que le dénominateur de l'expression (1) vaut $[h^2 + (u^2 D^2/4) \cos^2 \alpha]^2$.

Si $h \gg uD$, la puissance reçue par unité de volume diffusant décroît comme $1/h^4$. L'intégration de (1) pour tout le volume d'un ellipsoïde correspondant à une valeur $h = h_0$ ne présente pas de difficultés, en employant les paramètres α et h.

$$(2) \qquad \frac{E_T}{E_0} = \pi \sqrt{8} \bar{n} \frac{(Dl)^{\frac{1}{2}}}{\lambda} \Phi,$$

où $\Phi = x / \mathrm{sh}\, x$, en posant $uD = 2 h_0 \, \mathrm{sh}(x/2)$.

Φ est égal à l'unité pour $h_0 \gg uD$, mais il est déjà supérieur à 0,9 pour $h_0 = 1,5\, uD$ et à 0,96 pour $h_0 = 2,5\, uD$. Un dégagement latéral de la liaison de $2uD$ suffit pour que $\Phi \# 1$ et le champ de diffusion provient presque entièrement de la région de l'espace au voisinage immédiat de ER [ceci justifie l'hypothèse faite sur le facteur de polarisation et rend l'expression (2) valable pour des aériens non omnidirectionnels].

Notons que la condition a exprime que le diamètre de la première zone de Fresnel et $4\pi uD$ sont supérieurs à l. La formule (2) est pratiquement identique à celle de Megaw (pour $\Phi = 1$; $\sqrt{8}$ est remplacée par $\sqrt{2\pi}$).

b. $D < a_S^2/\lambda$ (*ondes lumineuses*). — Posons $\nu = r/l$, $\nu_0 = D/l$, $\nu_S = a_S/l$ ($\nu_S \ll \nu_0$ et $\nu_S \ll 1$). Soit $\rho_1 = f(\nu)$ le coefficient de corrélation entre les fluctuations de l'indice n.

$$(3) \qquad G(\nu) = l^4 \Delta\Delta f(\nu) = f''''(\nu) + \frac{4}{\nu} f'''(\nu)$$

sera proportionnel au coefficient de corrélation ρ_2 entre les fluctuations du laplacien Δn. D'après une théorie d'optique géométrique de Bergmann [3] :

$$(4) \qquad \frac{E_T}{E_0} \# \bar{n} \left(\frac{D}{l} \right)^{\frac{3}{2}} H, \qquad \text{avec} \quad H^2 = \int_0^{\nu_0} \frac{G(\nu)}{15} \left[1 + 3\frac{\nu}{\nu_0} + \frac{\nu^2}{\nu_0^2} \right] \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0} \right)^3 d\nu.$$

---

[3] *Phys. Rev.*, 70, nos 7 et 8, 1946, p. 486.

Avec la loi de Taylor ($f(v) = \mathbf{e}^{-v}$), $|G(v)| \sim 1/v$ pour $v \ll 1$. $G(0)$ et H sont infinis. Mais physiquement $\rho_2(0) = 1$, et ρ_2 doit rester voisin de 1 pour $v \ll v_S$. $r = a_S$ sépare la région de faible variation de ρ_2 et $G(v)$, de celle où une loi $f(v)$ conduisant à une diminution rapide de $|G(v)|$ avec r est acceptable. $l = \int_0^{\infty} \rho_1(r)\, \mathbf{d}r$; on pourrait définir de même : $a_S = \int_0^{\infty} \rho_2(r)\, \mathbf{d}r$.

Pour avoir $f(v)$ valable pour tout v, on peut, comme Megaw, partir de la densité spectrale $F(k)$ limitée aux nombres d'onde k inférieurs à π/a_S. Alors, en posant $\varpi = kl$:

$$(5) \qquad H^2 \# \frac{v_S\, l^4}{15} \Delta\Delta f(0) \# \frac{v_S}{3l} \int_0^{\frac{\pi}{v_S}} F\left(\frac{\varpi}{l}\right) \varpi^4\, \mathbf{d}\varpi.$$

Pour le spectre de Kolmogoroff, on retrouve la forme de relation de Megaw.

Pour le spectre de Taylor tronqué, on a une formule voisine ($H \# 1{,}5\, v_S^{-1}$ au lieu de $H \# v_S^{-7/6}$); le résultat serait analogue avec une loi de Taylor modifiée, telle que $f(r) = \mathbf{e}^{-[r^2/l\sqrt{r^2+a^2}]}$.

ÉCONOMIE RURALE. — *Sur la dualité des follicules dans la peau des Ovins algériens.* Note de M. **René Communal** et Mlle **Christiane Adrover**, présentée par M. Gaston Ramon

On sait que la toison de tous les moutons à laine présente de façon éphémère ou permanente deux types de phanères : la laine et le jarre, à caractères physiques et mécaniques nettement différents. Même les mérinos de Rambouillet montrent encore à la naissance, une production caduque, le « jarre volant », qui disparaît peu après. Cependant, les poils de jarre, peuvent demeurer et dominer dans les toisons de certaines races algériennes.

Nous avons effectué des biopsies au niveau du milieu de la dernière côte chez des moutons algériens (race arabe) à toison jarreuse et chez des moutons mérinos du Chatillonnais.

Quatre-vingt-dix-sept préparations ont été examinées avec les méthodes tinctoriales habituelles (hématoxyline ferrique, éosine, picro, ponceau, etc.) ou, sans coloration, avec le microscope à contraste de phase.

Toutes les inclusions ont été réalisées en paraffine et les coupes mesurent, en moyenne, de 2 à 5 μ d'épaisseur. Des mensurations et des photomicrographies complètent ces premiers examens.

A l'issue de ce travail préliminaire, nous avons constaté chez le Mouton arabe, que le *jarre* semble provenir d'une papille bien développée et fonctionnelle. Son follicule présente des assises régulières et organisées. Il se rapproche du type décrit sous le nom général de poil.

La *laine* paraît naître d'une papille en fente étroite et manquant d'activité. Son follicule a des cellules peu nombreuses, disposées en assises réduites, désorganisées à partir de l'étranglement bulbaire.

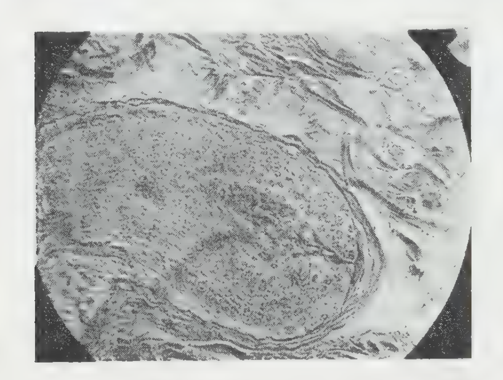


Fig. 1. — Follicule jarreux (papille et bulbe) × 200.

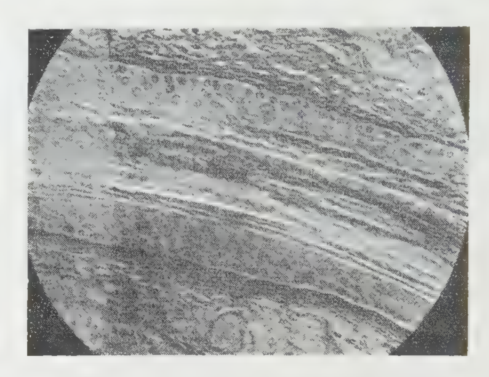


Fig. 2. — Follicule jarreux (corps du follicule) × 200.

Le *follicule jarreux* est enveloppé dans une gaine dermique parfaitement différenciée. Il repose sur une papille large, profonde, « vivante ». L'étranglement bulbaire, légèrement marqué, comprime très peu les différentes assises des cellules épithéliales externes et internes et n'altère pas l'organisation cellulaire qui persiste longtemps; la zone kératogène typique cède peu à peu la place à une franche kératinisation.

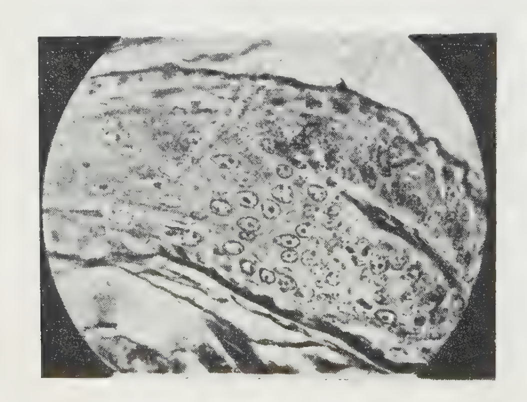


Fig 3. — Follicule lainier (papille et bulbe) × 200.

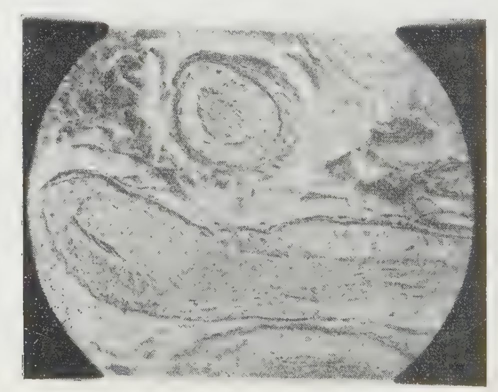


Fig. 4. — Follicule lainier (ensemble du follicule) × 200.

La zone basilaire de la gaine externe reste, sur toute la longueur du follicule, constituée par des cellules régulières, ordonnées, sans altérations nucléaires ou cytoplasmiques.

Le *follicule lainier*, à l'opposé du précédent, est mal protégé et peut être mal

nourri par une gaine dermique mince, parfois interrompue. Il semble créé par une papille maigre, étroite, peu active. L'étranglement bulbaire, très proche de cette zone génératrice, est, en général, fortement accusé et semble léser les cellules sous-jacentes. La kératinisation est plus précoce et plus brutale que dans le follicule jarreux.

L'état de la papille, l'apparence de la couche basilaire de la gaine externe, l'importance et le niveau de l'étranglement bulbaire, l'aspect des assises cellulaires dans leur ensemble, le niveau de kératinisation permettent la discrimination histologique.

Nous croyons donc avoir observé, dans la peau des ovins algériens examinés, deux types extrêmes de follicules alors que dans la peau des ovins mérinos nous n'avons pas remarqué semblable différence.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence d'enzymes « de l'éclosion » chez la Grenouille agile; intérêt de leur utilisation en embryologie expérimentale.* Note (*) de M. **Roger Cambar**, transmise par M. Maurice Caullery.

Dans divers groupes zoologiques, on a montré qu'au moment de l'éclosion, les embryons sécrètent des substances douées de propriétés enzymatiques assurant la destruction, le plus souvent partielle, des enveloppes embryonnaires. Ces substances contribuent donc, à des degrés divers, encore mal précisés dans la plupart des cas, aux processus normaux de l'éclosion.

Chez les Amphibiens Anoures, il est extrêmement difficile, sinon pratiquement impossible, de libérer le très jeune embryon, de forme sphérique, de sa membrane vitelline. Le seul procédé efficace consiste à utiliser des méthodes chimiques relativement brutales, d'un emploi peu souhaitable.

Le déganguage complet par des moyens mécaniques, le seul ne provoquant avec certitude aucun dommage à l'embryon, n'est réalisable qu'à un stade avancé du développement (neurula âgée). Cette difficulté constitue un obstacle ou une gêne dans les recherches d'embryologie expérimentale sur de jeunes germes d'Anoures.

Nous nous sommes proposé de rechercher, chez les embryons de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.), l'existence de substances possédant une semblable activité enzymatique, et les conditions de leur utilisation pratique au déganguage expérimental de très jeunes embryons.

Cette sécrétion enzymatique a été décelée depuis longtemps chez quelques espèces d'Amphibiens (Wintrebert et coll.), plus récemment par

---

(*) Séance du 20 juillet 1953.

Cooper (1929) et Margherita (1950), mais sans avoir fait l'objet d'une étude détaillée, ni d'une utilisation expérimentale.

A priori, on peut supposer que la production des substances recherchées débute peu avant l'éclosion, et atteint son maximum au moment de la libération de l'embryon. Dans le même temps, des modifications de perméabilité de la membrane vitelline devraient pouvoir être décelées, et nous renseigner, par leur importance, sur le degré de digestion des membranes. D'éventuelles altérations de ces dernières ont été recherchées chez des embryons d'âge croissant, normalement pourvus de leurs membranes, au moyen de radio-isotopes ajoutés à l'eau d'élevage (^{131}I et ^{32}P, en particulier). La mesure, au compteur de Geiger-Müller, de la quantité de radio-isotopes fixée, dans le même temps, par les divers embryons, renseigne sur l'intensité de passage à travers la membrane vitelline. Cette dernière présente, certes, vers la fin du stade embryonnaire, un amincissement notable, mais contrairement à nos hypothèses, sa perméabilité ne subit aucune variation significative au moment de l'éclosion. La perméabilité de la membrane vitelline paraît donc largement indépendante d'une éventuelle sécrétion d'enzymes.

Une recherche systématique fut alors entreprise sur des embryons d'âge rigoureusement connu, depuis le stade de bourgeon caudal jusqu'à celui des branchies externes bien développées (soit entre 3 jours et 8 jours après la fécondation, à la température de 20°). Des lots de 20 embryons, entièrement dégangués au moyen de pinces, sont placés, pendant un temps variable, dans une petite quantité de liquide de Holtfreter (1 à 2 cm^3) à la température de 20°. L'activité enzymatique de cette « eau d'embryons » est recherchée par action sur de très jeunes embryons pourvus de leur membrane vitelline.

Résultats. — La sécrétion de substances douées de propriétés enzymatiques apparaît chez l'embryon avant l'éclosion spontanée (24 à 36 h), pour atteindre une valeur maximum au moment de l'éclosion, et pendant les deux jours suivants. A ce moment, de jeunes larves séjournant pendant 12 h dans le liquide physiologique confèrent à ce dernier une remarquable activité enzymatique. Ce liquide dissout totalement les enveloppes embryonnaires (secondaires et tertiaires) de germes normaux, après immersion de 6 à 8 h.

Des essais de localisation de cette sécrétion ont été entrepris et ont porté sur les organes dont l'apparition, le développement, l'involution rapide correspondent, dans le temps, aux variations quantitatives de la sécrétion. En particulier, de nombreuses ablations d'organes adhésifs ont été effectuées, ainsi que des macérations de ces organes dans une petite quantité de liquide physiologique. Aucun résultat notable n'a été obtenu.

L'eau d'embryons ou de jeunes larves de Grenouille agile devient inactive après chauffage à 70° pendant quelques minutes. Après 20-25 jours de conservation à la glacière (4°), son activité reste inaltérée. Elle paraît être sans action sur les membranes d'autres espèces d'Amphibiens Anoures (g. *Bufo*, en particulier). Il semble donc que ces différentes propriétés permettent d'attribuer à ces substances une nature enzymatique; il s'agit probablement de mucopolysaccharases, au sens large.

Nous avons utilisé avec succès ces extraits enzymatiques pour le déganguage expérimental des stades embryonnaires très précoces. Dès les premières pontes, nous plaçons des embryons à l'étuve à 20°, afin d'accélérer leur développement et d'obtenir rapidement un extrait enzymatique. Ce dernier, conservé à la glacière, sert au déganguage des germes de la même ponte élevés à basse température (4 à 6°), ou des embryons ultérieurement récoltés.

En pratique, dès leur éclosion spontanée, les larves sont placées par lots de 20 dans 2 cm^3 de liquide de Holtfreter, à 20° C. Après 12 h de contact, le liquide obtenu permet le déganguage total des embryons en 6 à 8 h. Cette « éclosion » expérimentale prématurée n'entrave en aucune façon le développement normal des embryons, quel que soit le stade auquel le traitement est effectué (même pendant la gastrulation).

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Interaction donneur-accepteur et catalyse enzymatique.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Suivant la théorie de Robert S. Mulliken sur l'interaction donneur-accepteur on peut écrire la fonction d'ondes correspondant à l'état normal d'un composé moléculaire :

$$\psi_N = a\psi_0 + b\psi_1 + c\psi_2 + \ldots.$$

En appliquant cette théorie à l'étude de l'hydrolyse de la liaison peptidique nous pouvons établir l'équation générale [1]

$$\psi_{\text{complexe}} = a\psi(\text{Co}^{++}, 3\,\text{GG}) + b\Sigma\psi(2\,\text{GG Co}^{+} - \text{GG}^{+}) + c\Sigma\psi(2\,\text{GG Co}^{+++} - \text{GG}^{-}).$$

Dans laquelle : $a\psi(\text{Co}^{++}, 3\,\text{GG})$ correspond à l'état initial où les molécules Co^{++} et 3GG sont suffisamment éloignées pour considérer qu'il n'y a pas de liaison entre elles. $b\Sigma\psi(2\,\text{GG Co}^{++} - \text{GG}^{+})$ fonction relative à la formation de liaisons électrovalentes entre l'accepteur à orbitales vacantes Co^{++} et le donneur GG (à électrons π donneurs) $c\Sigma\psi(2\,\text{GG Co}^{+++} - \text{GG}^{-})$ fonction correspondant à la formation de liaisons covalentes à l'intérieur du complexe cobaltique. On doit avoir $a > b > c$.

---

(1) R. S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 3, 1952, p. 811 documents personnels.

Considérons un cas limite où c est négligeable devant a et b. Le système est formé des molécules initiales et des molécules de complexe cobalteux en milieu aqueux. Le complexe cobalteux est d'après les résultats expérimentaux paramagnétique, donc ionique, de plus il est réducteur et facilement dissocié par H_2O. Théoriquement nous avons entre le complexe et le solvant une réaction dissociative de transfert de charge assistée par le solvant que l'on peut schématiser ainsi :

$$3\,GG^{+}Co^{++}aq. + 3(H-OH^{-}) \rightarrow 3\,GG-3\,H_2O + Co^{++}aq., \quad \text{où} \quad 3\,GG-3\,H_2O = 6\,GL.$$

Les molécules de glycine sont paramagnétiques $M_{GL} = 15{,}7$. Les molécules de glycine libérées peuvent réagir avec l'enzyme. On a alors, en admettant que l'hydrolyse soit complète, le système

$$\psi = a\psi(Co^{++}, 6\,GL) + C\Sigma\psi(5\,GL\,Co^{+++} - GL^{-}),$$

$C\Sigma\psi(5\,GL\,Co^{+++} - GL^{-})$ correspond à la formation de liaisons covalentes, le complexe cobaltique étant un complexe covalent. Ces complexes sont connus pour être expérimentalement beaucoup plus stables que les complexes cobalteux. Ici le solvant doit assister la polymérisation suivant la théorie de Mulliken. On doit avoir la relation suivante :

$$3(GG-H-OH^{-})-Co^{+++}aq. \rightarrow 3\,GG\,Co^{++}aq. + 3\,H_2O.$$

La stabilisation du complexe par le solvant donne une raison pour que l'hydrolyse soit plus facile que la synthèse.

2. L'énergie de formation du complexe est donnée par [1] : $Q = (W_A + W_B) - W_N$; W_A, énergie libre de formation de Co^{++} lorsqu'il est éloigné de B a pour valeur — 12.800 cal. ; W_B, énergie libre de formation des trois liaisons π donneuses. Pour une liaison peptidique [2] dans le cas de la glycylglycine à 37°5 :

$$\Delta F = 4\,130 \text{ cal.} \qquad \text{d'où} \qquad W_B = 12\,390 \text{ cal.}$$

Q, énergie de formation du complexe cobalteux est d'après Lamb et Larson de — 57 470 cal.

D'où pour W_N une valeur calculée approximative de 57 kcal. Cette énergie correspond à l'interaction entre donneur et accepteur à l'intérieur du complexe. Elle équivaut pour chacune des liaisons donneuses à une perte d'énergie de 19 kcal. valeur qui correspond bien à celle trouvée expérimentalement pour la baisse d'énergie d'activation dans la catalyse enzymatique.

---

[2] R. Wurmser, Cours professé à la Sorbonne.

RADIOBIOLOGIE. — *Modification de la fragilité des hématies chez le Cobaye irradié en totalité*. Note (*) de Mme **Odette Lartigue** et M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Chez le Cobaye irradié, la fragilité des hématies chauffées à 54° en milieu hypotonique glucosé est augmentée à partir du 6e jour après l'irradiation et va en s'accentuant jusqu'au 12e jour. Ce phénomène est en rapport avec l'apparition de modifications morphologiques des globules rouges.

La pathogénie de l'anémie due aux radiations ionisantes reste très obscure; l'aplasie médullaire et les hémorragies ne suffisent pas à l'expliquer comme le pensait Fabricius Möller [1], et il est nécessaire de faire appel à un processus de destruction supplémentaire. Certaines considérations histo-pathologiques et biochimiques plaident en faveur de phénomènes hémolytiques, encore que la fragilité osmotique [2] et mécanique [3] des hématies de chien irradié soit normale et que seuls Goldschmidt et al. [4] aient pu montrer une fragilité thermique passagère du sang total survenant dans les 24 premières heures après l'irradiation chez le Rat.

Reprenant ces recherches sur le Cobaye irradié avec 500 r de rayons X, suivant une technique d'hémolyse qui associe une température de 54° à une hypotonie en milieu glucosé [5], nous avons pu mettre en évidence sur le sang total une diminution de la fragilité des hématies entre le 3e et le 4e jour après irradiation, suivie d'une fragilité normale ou augmentée passagèrement (*fig.* 1).

L'isolement des globules et du plasma nous a montré que le plasma de Cobaye irradié était doué d'un pouvoir inhibiteur élevé vis-à-vis des phénomènes hémolytiques étudiés, ce qui pouvait masquer des modifications de la fragilité globulaire. Nous nous sommes arrêtés à la technique suivante : le sang du cobaye est recueilli sur héparine et les hématies sont lavées trois fois dans une solution de chlorure de sodium isotonique tamponnée à pH 7,2 [6] avec laquelle on reconstitue une suspension contenant 5 à 6 millions d'hématies par millimètre cube. Cette suspension globulaire est diluée au 1/150e dans une solution glucosée à 2,2 % contenant 22 % de tampon à pH 7,2. Ce mélange est porté à 54° et des lectures de l'hémolyse sont faites au bout de 30, 40, 50, 60, 70 et 75 mn par comparaison

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 87, 1922, p. 759.

(2) J. B. Fields et P. E. Rekers, *Amer. J. Med. Sc.*, 218, 1949, p. 1.

(3) R. W. Davis, N. Dole, M. J. Izzo et L. E. Young, *J. Lab. et Clin. Med.*, 35, 1950, p. 528.

(4) L. Goldschmidt, R. L. Rosenthal, V. P. Bond et M. C. Fishler, *Amer. J. Physiol.*, 164, 1951, p. 202.

(5) O. Lartigue et J. F. Duplan, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1442.

(6) E. Ponder, *Hemolysis and related phenomena*, Grune and Stratton, 1948, New-York.

avec une suspension globulaire au 1/150ᵉ totalement hémolysée dans l'eau distillée. Les lectures sont faites au photomètre avec une longueur d'onde de 550 mμ. Dans ces conditions l'hémolyse 50 % ± 5 est obtenue en 70 mn chez les Cobayes normaux. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une augmentation très nette de la fragilité thermique des hématies en milieu glucosé hypotonique (*fig.* 2). Du 5ᵉ au 7ᵉ jour cette fragilité n'apparaît

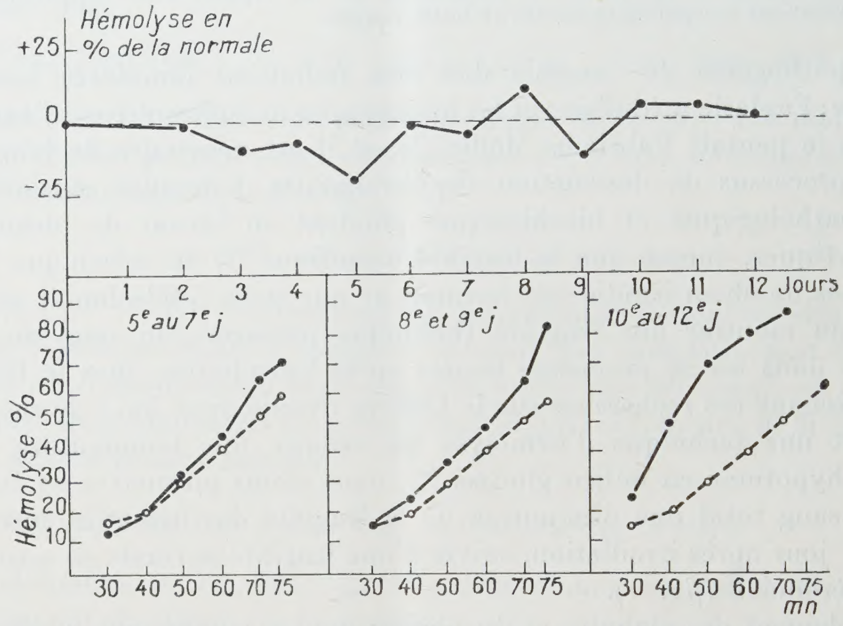


Fig. 1 et 2 : ———— cobayes irradiés; ······· cobayes normaux.

que lors de crises passagères, mais par la suite elle augmente régulièrement jusqu'au 12ᵉ jour. Au delà de cette date, les cobayes sont morts ou mourants.

Cette fragilité des globules rouges est en rapport avec le nombre des sphérocytes et des microsphérocytes observés sur lame, ainsi qu'avec la fréquence des images de fragmentation globulaire et il semble logique de rapprocher ces constatations des observations faites par Shen, Ham et Fleming (7) sur le sang des brûlés. Ce sont probablement ces hématies altérées qui sont électivement détruites par les macrophages spléniques et accessoirement par ceux du foie et de la moelle osseuse; chez des cobayes splénectomisés puis irradiés on constate, en effet, une très forte et très précoce augmentation des altérations globulaires alors que le nombre des hématies est encore normal au 12ᵉ jour après l'irradiation.

La séance est levée à 15 h 45 m. L. B.

(7) *New England J. Med.*, **229**, 1943, p. 701.

